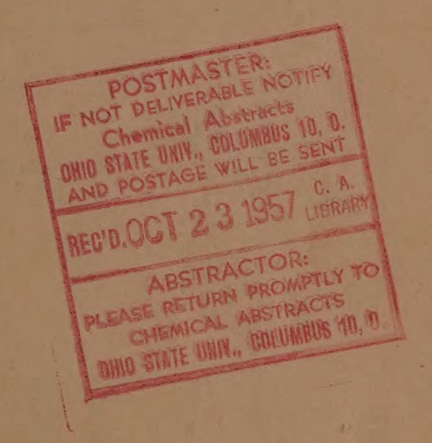
ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК



No. 7

ИЮЛЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА · 1957

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 14. Отделение химических наук

Подписано к печати 23/VII—1957 г. Т-06480. Формат бумаги 70×108[1]/[16]. Бум. л. 3[1]/[2]
Печ. л. 10,27+1 вкл. Уч.-изд. л. 11,2 Тираж 3700 экз. Зак. 1600

2-я типография Издательства Академии наук СССР.
Москва, Шубинский пер., 10



АЛЕКСАНДР ВАСИЛЬЕВИЧ
ТОПЧИЕВ

Глубокоуважаемый и дорогой Александр Васильевич!

Отделение химических наук Академии наук СССР и Редколлегия журнала «Известия АН СССР, Отделение химических наук» сердечно поздравляют Вас с пятидесятилетием со дня рождения.

Широко известны Ваши обширные и глубокие исследования нитрования углеводородов, реакций алкилирования и полимеризации с участием катализаторов на основе фтористого бора и имеющих важное перспективное значение процессов нефтехимического синтеза. Вам удается успешно сочетать разработку крупных проблем органической химии с обширной научно-организационной работой.

Желаем Вам, дорогой Александр Васильевич, доброго здоровья и дальнейших творческих успехов.

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
АКАДЕМИИ НАУК СССР
И РЕДКОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА
«ИЗВЕСТИЯ АН СССР,
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК»

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 7

С. И. ВОЛЬФКОВИЧ

ПОИСКОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ УДОБРЕНИЙ И СОЛЕЙ

СООБЩЕНИЕ 2

Доклад на объединенном заседании Отделения химических наук АН СССР, Химического факультета МГУ, Института по удобрениям и инсектофунгисидам и др., 2 ноября 1956 г.

НОВЫЕ МЕТОДЫ ПРОИЗВОДСТВА

Кроме упомянутых в первом сообщении методов производства, за последнее время нами были проведены поисковые работы для выяснения возможности осуществления следующих технологических процессов: гидротермической переработки фосфатов в «кипящем слое» и в расплаве на природном газе; плавления фосфоритов, содержащих значительное количество магния и кремнезема (например фосфоритов Кара-Тау) с получением фосфорно-магнезиального удобрения; термической диссоциации обесфторенного фосфата с получением фосфорного ангидрида; хлорирования фосфоритов с получением H_3PO_4 и HCl; переработки феррофосфора хлором; получения фосфида цинка восстановлением фосфата цинка углеродом; абсорбции фтористых газов твердыми карбонатами кальция и натрия, нефелином и др.; обогащение фосфоритов Кара-Тау сернистым газом.

Новый технологический процесс гидротермической переработки природных фосфатов с целью их обесфторивания и перевода фосфата в лимонно- или цитратнорастворимую форму проводится по изученной схеме в трубчатой печи при 1400—1500°, а в присутствии водяного пара и добавок кремнезема по суммарному уравнению:

$$n\mathrm{Ca_{10}F_2(PO_4)_6} + n\mathrm{H_2O} + m\mathrm{SiO_2} = 10n\mathrm{CaO}\cdot 3n\mathrm{P_2O_5}\cdot m\mathrm{SiO_2} + 2n\mathrm{HF} + {}^1/_2\, n\mathrm{H_2O}.$$

Исследование этого процесса частично освещено в статье автора совместно с В. Илларионовым и Д. Ремен в журнале «Химическая промышленность», 1954, № 4.

Ввиду того, что гидротермическая переработка фосфата является гетерогенно протекающим процессом, скорость которого определяется скоростью диффузии газа к повехности твердой фазы через ламинарный слой газообразных продуктов, в 1950—1951 гг. в лаборатории МГУ нами совместно с А. М. Малец и И. М. Мескиным были проведены опыты обесфторивания апатитового концентрата во взвешенном и полувзвешенном состоянии. Эти опыты показали, что при 1450° и 10%-ой концентрации водяного пара апатитовый концентрат обесфторивается за 12—20 *сек* на 95%, т. е. во много раз быстрее, чем во вращающейся печи с внутренним обогревом.

При плавлении апатитового концентрата, нагретого до 1540°, скорость процесса значительно увеличивается; при этом устраняются затруднения,

связанные со спеканием частиц фосфата при высокой температуре. В результате этих опытов было предложено применить полую печь шахтного типа с распылением фосфата форсунками для интенсивного взаимодействия его с продуктами горения жидкого или газообразного топлива. Благодаря тонкой дисперсности и обновлению поверхности фосфата или при более высокой температуре, сопровождающейся плавлением шихты, процесс требует значительно меньших размеров печи, чем вращающаяся печь типа цементной. Эти опыты свидетельствуют о перспективности применения для гидротермической переработки фосфатов печей циклонного типа конструкции проф. Кнорре и печей со взвешенным или полувзвешенным слоем реагентов, что намечено провести в лаборатории огневой теплотехники Московского энергетического института, руководимой проф. Н. А. Семененко, совместно с НИУИФ и Гипрохимом.

Ориентировочные термодинамические расчеты И. М. Мескина показали, что потребная для процесса обесфторивания апатита высокая температура связана с большой энергией активации этой реакции. Максимальной степени обесфторивания благоприятствует понижение концентрации фтористого водорода, т. е. непрерывное удаление газообразных продуктов реакции и в меньшей степени — повышение концентрации паров воды (10—14%). Подача паров воды должна осуществляться со скоростью их взаимодействия с апатитом, чтобы обеспечить возможно полное удаление HF и, следовательно, поддерживать систему вдали от равновесного состояния. Опыты И. М. Мескина и А. Ю. Кизаса (НИУИФ) показали возможность проведения процесса обесфторивания апатита продуктами сжигания метана. Эти опыты указывают на целесообразность использования как источника тепла и водяного пара — природного газа.

Изучая в 1954—1955 гг. роль магния в процессах гидротермической переработки природных фосфатов, мы установили, что при наличии в них повышенного количества окиси магния и кремнезема такие фосфаты при плавлении *без наличия водяного пара* переходят в лимоннорастворимое состояние. Ряд лабораторных опытов, проведенных в НИУИФ Р. Е. Ремен, В. В. Илларионовым и Е. И. Петровой, показал, что в тонком слое расплавленного фосфорита Кара-Тау, содержащего значительные количества SiO_2 и MgO, даже без специального обесфторивания и добавок, можно получить усвояемое фосфорное удобрение со степенью разложения фосфата 90—95%. Эти весьма интересные результаты необходимо проверить в печи типа циклонной топки с пылеугольным отоплением и в шахтной печи, работающей на твердом топливе. Эти опыты еще раз подтвердили, что при производстве плавленых магнезиальных фосфатов не обязательно полное удаление фтора.

Наше внимание уже давно привлекает реакция *термической диссоциации фосфатов кальция* с прямым получением фосфорного ангидрида. Существующий путь получения фосфорного ангидрида, фосфорной кислоты и фосфатных удобрений через электротермическую возгонку фосфора требует не только нагрева шихты (фосфат, кварц, известь и др.) примерно до 1500° при помощи электроэнергии, но большого количества ценного углеродистого восстановителя (кокса, антрацита), после чего полученный фосфор сжигается с выделением большого количества тепла. Проведенные в НИУИФ в 1936 г. Ю. М. Рабиновичем по нашей инициативе лабораторные опыты термической диссоциации при 1500° трикальцийфосфата в смеси с кремнеземом под вакуумом показали, что без применения восстановителя удается выделить до 95—96% фосфора в виде P_2O_5. В токе воздуха эта реакция протекает при температуре 1600—1700°. При высоких температурах кремнезем ведет себя, как сильная кислота, и энергично вытесняет фосфорный ангидрид. В настоящее время мы возвращаемся к изучению этой проблемы, ставя перед собой задачу более детального исследования роли вакуума, введения кремнезема и других добавок.

В химической технологии применяется ряд процессов термической диссоциации природного сырья с получением соответствующих ангидридов кислот и окислов металлов. Широкое промышленное применение получил метод термической диссоциации известняка на двуокись углерода и окись кальция. Промышленный опыт показал возможность термической диссоциации гипса или ангидрита на сернистый газ и окись кальция. В результате обжига мышьяксодержащих руд цветных металлов получают в газовой фазе трехокись мышьяка. Учитывая быстрый прогресс технологии, благодаря чему в производство широко вовлекаются кислород, интенсивные процессы «во взвешенном слое», применение вакуумных печей и другие передовые приемы, не приходится сомневаться в реальности поставленной задачи термической диссоциации фосфатов или вытеснения из них фосфорного ангидрида.

Если эта задача будет решена с хорошими экономическими показателями, то не представит серьезных трудностей связывание полученного фосфорного ангидрида аммиаком, калийными, кальциевыми и магниевыми соединениями для получения удобрений высшей концентрации — метафосфатов и пирофосфатов. Пути для этих синтезов в свое время проложил Э. В. Брицке с сотрудниками. Весьма вероятно, что в будущем для подобного рода энергоемких и высокотемпературных процессов окажется целесообразным использование атомной энергии и других энергетических ресурсов.

Освещая термические пути переработки фосфатов, нельзя исключить возможности дальнейшего значительного усовершенствования и удешевления электротермического метода возгонки фосфора, как за счет снижения расхода электроэнергии, так и за счет комплексирования этого процесса с другими производствами, и рационального использования состава и тепловой энергии отходящих газов (окиси углерода). Представляет интерес и идея создания комбинированной печи — электрической и пламенной (согласно проекту Э. В. Брицке и М. Н. Болотина, германского ученого Менера) и других вариантов.

Несколько физико-химических и технологических исследований (расчетов и опытов) было посвящено хлорированию природных фосфатов. В отличие от ряда предшествующих работ других авторов, в которых хлор применялся для удаления примесей железа и алюминия, для получения хлорокиси фосфора, а также для перевода фосфата в растворимое состояние, наша работа имела целью получение из апатита фосфорной и соляной кислот в результате двух основных производственных стадий:

а) обработки фосфата хлором в присутствии углерода:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 6C + 6Cl_2 = 2POCl_3 + 3CaCl_2 + 6CO; \qquad (1)$$

б) гидролиза хлорокиси фосфора:

$$POCl_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HCl. \qquad (2)$$

Благодаря экзотермичности реакции (2) газообразный хлороводород полностью отгоняется от фосфорной кислоты, которую возможно получить высокой концентрации (до 90—94% H_3PO_4) и сравнительно чистой. Выход хлорокиси фосфора из апатитового концентрата по уравнению (1) при 720—750° достигал 90%, а степень гидролиза по уравнению (2) составляла 100%. Результаты работы позволяют перейти к детальной разработке технологической схемы процесса. Серия лабораторных и расчетных работ проведена в НИУИФ В. В. Илларионовым, Р. Е. Ремен, Т. И. Соколовой, Т. А. Баньщиковой и А. С. Лачковой с моим участием.

Опыты хлорирования феррофосфора показали воз-

можность практически полного перевода его в трехлористый фосфор и хлорное железо при 400—450°. Введение поваренной соли в продукты реакции позволяет почти полностью отогнать треххлористый фосфор (опыты В. А. Скворцова). Взаимодействием феррофосфора с элементарной серой или сульфидом железа при температурах 700—1100° возможно получать сульфиды фосфора с выходом ~95%. Соответствующие реакции освещены опытами и термодинамическим расчетом, выполненными В. В. Илларионовым и Т. И. Соколовой.

Выше мы упоминали уже о проведенных нами опытах по получению фосфида цинка. В связи с громоздкостью, энергоемкостью и дороговизной процесса, применяемого в настоящее время (сплавление красного фосфора с цинком в обогреваемом вращающемся реакторе), Р. Е. Ремен с сотрудниками провела серию опытов получения фосфида цинка восстановлением фосфата цинка углеродом по основному уравнению:

$$Zn_3(PO_4)_2 + 4C = Zn_3P_2 + 4CO_2.$$

Этот процесс позволяет обойтись без дорогого элементарного фосфора. Проведенные опыты показали перспективность этого способа, требующего лишь наличия фосфорной кислоты и цинка или окиси цинка. Другой изучаемый нами способ получения фосфида цинка заключается во взаимодействии газов, выделяющихся из электропечи при возгонке фосфора, содержащих концентрированную окись углерода, с окисью цинка. Изучение различных методов получения фосфида цинка объясняется необходимостью значительного расширения производства этого эффективного средства против грызунов, наносящих большой вред сельскому хозяйству.

Применяемые в качестве инсектицидов и антисептиков для пропитки древесины фтористые и кремнефтористые соли до сих пор получаются путем абсорбции газообразных HF и SiF_4 водой или растворами щелочных солей и последующих операций их перевода в твердое состояние. Совместно с М. Г. Габриеловой мы испытали аналогичные «сухие» процессы для получения кремнефторидов натрия и калия путем поглощения газообразного фтористого кремния твердой содой и поташом, а затем и для получения фтористого кальция — взаимодействием HF и SiF_4 с $CaCO_3$. Как показали опыты с мелом, реакция между HF и $CaCO_3$ протекает довольно хорошо; взаимодействие же SiF_4 с $CaCO_3$ идет гораздо хуже. На течение этих реакций между газом и твердым телом естественно оказывают большое влияние дисперсность, микропористость и обновление поверхности карбоната кальция, наряду с составом и структурой последнего. В настоящее время предпринимается детальное исследование этого процесса при взвешенном состоянии карбоната кальция.

Проведенные в этом направлении работы за рубежом осветили условия течения процесса взаимодействия HF со сравнительно крупными кусками известняка. Если конструкция непрерывно действующего реакционного аппарата и его испытание подтвердят его техническую и экономическую эффективность, то будет целесообразно проверить аналогичные процессы для поглощения и других газов, как то: сернистого и серного ангидрида, окислов азота и др.

Изучая взаимодействие фтористых газов и растворов с щелочными соединениями, мы испытали возможность использования для этой цели нефелина — сложного алюмосиликата калия и натрия, сопутствующего в огромных количествах хибинскому апатиту и залегающего в ряде других районов. Нефелин легко разлагается даже в слабых кислотах; поэтому представлялось интересным выяснить возможность его использования для нейтрализации слабых растворов кремнефтористоводородной и соляной кислот, получаемых при переработке фосфатов на суперфос-

фат и другие фосфорные удобрения. Опыты, проведенные Р. Е. Ремен и Е. И. Петровой, подтвердили возможность применения для этой цели нефелина с последующим использованием продукта в цементном, стекольном и других производствах, а также для получения кремнефтористых и фтористых солей натрия, калия и др. Нефелин оказался пригодным для обезвреживания кислых сточных вод, а также для нейтрализации свободной кислотности простого и двойного суперфосфата. Проведенные, по нашему предложению, сотрудниками НИУИФ опыты подтвердили возможность применения нефелина для нейтрализации свободной кислотности суперфосфата. Так как при этом несколько снижается общее содержание P_2O_5 в суперфосфате, то нефелин не получил применения в этом процессе. Необходимо, однако, учитывать, что выделяющиеся при разложении нефелина алюмо- и кремне-гели способствуют гранулированию и улучшению физических свойств суперфосфата. Поэтому в ряде случаев применение нефелина может оказаться целесообразным.

В связи с тем, что фосфориты месторождения Кара-Тау содержат значительные количества магния, нами в 1948 г. было предложено их химическое обогащение при помощи сернистого ангидрида или сернистой кислоты, ориентировочно испытанное Р. Е. Ремен, а позднее исследованное в МГУ Э. В. Поварковым. Процессы химического обогащения фосфоритов Кара-Тау, а также апатитовой руды изучались в НИУИФ еще ранее при помощи слабых кислот — соляной, азотной и серной А. А. Соколовским, А. И. Шерешевским, А. И. Логиновой и др., а позднее, при помощи сернистой и серной кислот—М. Л. Чепелевецким, Е. Б. Бруцкус и др. Специфичность этой задачи заключалась в необходимости удаления из фосфорита Кара-Тау содержащихся в нем значительных количеств карбонатов магния и отчасти — кальция, связанных в виде доломита. Эти примеси сильно затрудняют и удорожают кислотную переработку фосфоритов на суперфосфат и концентрированные фосфорные удобрения, так как обусловливают повышенный расход кислоты. Наличие растворимой магниевой соли в суперфосфате повышает гигроскопичность и слеживаемость удобрения, а в экстракционной фосфорной кислоте — затрудняет дальнейшую переработку на двойной суперфосфат.

Применение сернистого ангидрида или сернистой кислоты представлялось нам заманчивым не только потому, что она менее активна, чем большинство других распространенных минеральных кислот, и, следовательно, может воздействовать на карбонаты, не затрагивая фосфатов, но и потому, что она дешевле, выделяясь в качестве побочного продукта, а иногда — отхода, на заводах цветной металлургии (медных и полиметаллов). Значительную часть связанного в результате растворения доломита сернистого ангидрида можно вернуть в процессе обогащения путем нагрева полученного раствора или вытеснения другой кислотой. Еще ранее Р. Е. Ремен провела несколько ориентировочных опытов обогащения фосфоритов Кара-Тау углекислотой, но они не дали достаточно хороших результатов, так как последняя во много десятков раз менее активна, чем сернистая кислота. Как известно, последняя в этом отношении стоит между HCl, HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4, с одной стороны, и H_2CO_3— с другой. Степень диссоциации кислот в 0,1 N растворах при 18° составляет: HCl — 92%, HNO_3— 92%; H_2SO_4 — 58%; H_3PO_4— 27%; H_2SO_3— 34%; H_2CO_3— 0,17%.

В результате взаимодействия сернистой кислоты с карбонатами магния и кальция образуются сульфиты и бисульфиты магния и кальция, переходящие в раствор:

$$MgCO_3 + 2H_2SO_3 = Mg(HSO_3)_2 + CO_2 + H_2O;$$
$$MgCO_3 + H_2SO_3 = MgSO_3 + CO_2 + H_2O;$$
$$CaCO_3 + 2H_2SO_3 = Ca(HSO_3)_2 + CO_2 + H_2O;$$
$$CaCO_3 + H_2SO_3 = CaSO_3 + Ca_2 + H_2O.$$

Время взаимодействия кислоты с рудой, количество и концентрация сернистой кислоты должны обеспечить такие условия, чтобы фосфатные минералы не переходили в раствор или переходили в незначительной степени. Опыты Э. В. Поваркова установили возможность обогащения фосфорита Кара-Тау с 27% до 30—31% P_2O_5 при снижении содержания CO_2 с 7 до 0,7%; разложение доломита превышало 90%; фосфат при этом почти не разлагался. Опыты установили ориентировочные нормы и концентрацию кислоты, а также продолжительность взаимодействия реагентов. Глубокие исследования процессов разложения фосфоритов Кара-Тау сернистой и серной кислотами были проведены в НИУИФ независимо от этой работы проф. М. Л. Чепелевецким и Е. Б. Бруцкус.

Кроме применения сернистого ангидрида для обогащения фосфоритов нами были испытаны методы концентрирования сернистого газа с одновременным получением фосфорных и азотных удобрений в едином комплексном процессе. Основной целью этих работ являлось использование слабых сернистых газов, отходящих из металлургических печей и тепловых электростанций, работающих на низкокачественных углях, содержащих много серы. Мы исходили из возможности поглощения слабых сернистых газов аммиаком или известью с последующим вытеснением из полученных солей сернистого ангидрида азотной или фосфорной кислотами. Подобные процессы изучались и до наших работ, однако практического использования не получили.

В основе одного пути лежат реакции:

$$SO_2 + NH_3 = (NH_4)_2SO_3$$

и

$$SO_2 + NH_3 + H_2O = NH_4HSO_3,$$

$$(NH_4)_2SO_3 + 2HNO_3 = 2NH_4NO_3 + SO_2 + H_2O$$

$$NH_4HSO_3 + HNO_3 = NH_4NO_3 + SO_3 + H_2O.$$

Из приведенных уравнений видно, что конечными продуктами должны явиться аммиачная селитра и концентрированный сернистый ангидрид. Этот путь был предложен З. П. Розенкнопом, А. М. Дубовицким и мною и освещен в кратких заметках*.

В основе второго пути лежат суммарные реакции:

$$SO_2 + CaO + 2H_2O = CaSO_3 \cdot 2H_2O;$$
$$CaSO_3 \cdot 2H_2O + H_3PO_4 = CaHPO_4 \cdot 2H_2O + SO_2 + H_2O.$$

Таким образом, конечными продуктами являются дикальцийфосфат (преципитат) и концентрированный сернистый ангидрид. Этот путь ориентировочно испытывался еще в 1939 г. в НИУИФ по предложению А. Г. Павловича и М. М. Кобрина.

Аммиачный путь был испытан студенткой-дипломницей МГУ Н. Ю Любошиц, которая показала возможность получения в этом процессе, наряду с концентрированным сернистым газом, либо нитрата аммония (в качестве удобрения), либо сульфата — нитрата аммония, близкого по составу к удобрениям типа «лейна-селитры». Детальное лабораторное и модельное изучение этого процесса проведено в НИУИФ под руководством З. П . Розенкнопа и Н. А. Василенко.

Процесс получения преципитата и концентрированного сернистого газа был испытан студенткой-дипломницей МГУ В. А. Серебряковой, которая показала возможность получения этим путем высококонцентрированного фосфорного удобрения, содержащего часть P_2O_5 в водно-

* (Сообщ. ВХО им. Менделеева, 1948, вып. 2, и др.).

растворимой, а часть — в цитратнорастворимой форме. Реакция переработки сульфитов кальция и магния при помощи фосфорной кислоты была детально изучена в НИУИФ М. Л. Чепелевецким и Е. Б. Бруцкус в составе процесса обогащения фосфоритов Кара-Тау сернистым газом.

РАЗВИТИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ

Разработка большинства теоретических вопросов требует глубоких расчетных и экспериментальных исследований; поэтому в настоящем разделе мы касаемся лишь небольшой части исследований, носящих поисковый характер. Сюда входят исследования по трем различным направлениям:

а) теоретические вопросы, связанные с производством и применением фосфорных удобрений;

б) кристаллохимия нитратов аммония и других азотсодержащих солей и

в) разработка методических основ полузаводской опытной работы.

За последние годы среди представителей химических, физических и биологических наук все шире развиваются исследования, целью которых является выявление зависимостей между физиологической активностью, составом и строением химических соединений. Одной из таких задач является выявление з а в и с и м о с т и м е ж д у э ф ф е к т и в н о с т ь ю р а з л и ч н ы х в и д о в ф о с ф а т о в, и х с о с т а в о м и с т р о е н и е м. Агрохимия и физиология растений накопили обширный опытный материал, который, однако, в указанном аспекте крайне слабо обобщался и анализировался. Поэтому в НИУИФ предпринята комплексная работа химиков, агрохимиков, рентгенологов и других специалистов, которая проводится уже третий год.

Синтезируемые химиками различные химические чистые фосфаты и силикофосфаты, характеризуемые кристаллооптическими, рентгеновскими и термографическими параметрами, подвергаются систематическому исследованию агрохимиками вегетационным методом, с применением радиоактивных изотопов.

Эта теоретическая работа уже дала некоторые интересные результаты. Так, выявлены условия ретроградации и усвоения P_2O_5 ряда фосфатов и силикофосфатов при длительном взаимодействии их с водой. Фосфаты, не содержащие связанного кремнезема, легко переходят в трудно усваиваемый растениями гидроксилапатит. В силикофосфатах такой переход резко замедляется. Образцы, отвечающие составу томасшлака и нагельшмитита, сохраняют при этом неизменную структуру. На стабильность фосфатов в почве влияют: наличие связанного кремнезема и избыток окиси кальция по отношению к составу трикальцийфосфата. Агрохимические опыты показали, что наилучшим удобрительным эффектом обладают фосфаты, труднее всего переходящие в гидроксилапатит. Работа проводится В. В. Илларионовым, Р. Е. Ремен, А. В. Соколовым, Т. Д. Корицкой и др. Исследования механизма гидротермического процесса переработки апатита проводили Н. Н. Постников и А. А. Ионасс в термической лаборатории и В. В. Илларионов совместно с Р. Е. Ремен в лаборатории НИУИФ, руководимой автором.

Изучение гидротермического процесса установило влияние незначительных количеств ряда веществ, особенно SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 и других, на степень обесфторивания и переход фосфата в лимоннорастворимую форму. Ряд ориентировочных опытов установил влияние небольших количеств примесей солей щелочных и щелочно-земельных металлов, а также двуокиси кремния и полуторных окислов железа и алюминия на полимеризацию метафосфорной кислоты и ее солей, что позволяет получать их с различной растворимостью или подвижностью в почве (Ж. В. Кириллина, Т. А. Баньщикова и др.). Одновременно при-

ступлено к более глубокому исследованию процессов полимеризации P_2O_5 и HPO_3.

Освещая возможные пути совершенствования производства удобрений, мы не ограничивались фосфорными и сложными удобрениями, но искали также пути улучшения технологии азотных и калийных удобрений. Значительное внимание наше на протяжении ряда лет привлекала задача направленного модифицирования кристаллической структуры нитрата аммония.

Процессы кристаллизации нитрата аммония уже давно привлекают внимание технологов, кристаллографов и физико-химиков, с одной стороны, из-за огромного значения этой соли в качестве прекрасного азотного удобрения и компонента взрывчатых веществ, а с другой — из-за богатства кристаллических форм и превращений в доступных изучению физико-химических условиях, что представляет большой методический и теоретический интерес. Мы не раз обращали внимание на то, что исследователи в области технологии минеральных солей недостаточно используют современные представления физики твердого тела и кристаллохимии, особенно ее энергетические и кинетические подходы, а также большой методический арсенал металлографии, который оказался столь плодотворным для развития современной металлургии.

Применяемые в металлургической промышленности закалка, отпуск, отжиг, модифицирование и другие физико-химические процессы до последнего времени не получили сколько-нибудь широкого применения в производстве солей, хотя процессы кристаллизации, рекристаллизации и получения солей определенной кристаллической модификации и размеров кристаллов во многом аналогичны. Основными объектами нашего исследования являлись нитраты аммония, однако ряд опытных работ был проведен и с нитратами калия, кальция и др. Кроме известных и общепризнанных 5 кристаллических модификаций нитрата аммония, температуры перехода которых: — 16; +32,5; + 84,5 и 125°, имеется еще одна модификация, метастабильная — около 50°, которую мы исследовали кристаллооптически, термографически и рентгенографически. Кроме еще двух известных модификаций, получаемых при давлении —~1,5 и 2,7 *атм*, совместно с С. М. Рубинчик, мы проследили полиморфные превращения до температуры — 196°, для чего использовали универсальный охлаждающе-нагревательный столик микроскопа конструкции Цуринова и Вольновой в ИОНХ. В качестве холодильного агента применялся жидкий азот. Процесс фиксировался цветной кино-микрофотосъемкой через микроскоп, в поляризованном свете. Эта работа установила существование низкотемпературной модификации нитрата аммония ниже —170°; мы назвали ее модификацией УП. При помощи микроскопа, снабженного нагреваемым и охлаждаемым предметным столиком, а также термографического и отчасти рентгеновского анализа, нам удалось изучить положительное влияние закалки для получения модификации III. Установлено, что нитрат аммония, закаленный при —20°, в основном состоит из модификаций V и VI; закаленный при —196° состоит из модификаций IV и VII. Часть результатов перечисленных работ опубликована в «Изв. АН СССР, ОХН», 1954, 209.

Несколько ориентировочных опытов было проведено для уменьшения слеживаемости нитрата аммония посредством введения незначительных количеств поверхностно-активных веществ: эта работа представляет практический интерес и требует развития. Эти исследования проведены нами совместно с Т. В. Глазовой и С. М. Рубинчик в ЛАФОКИ АН СССР с применением микрокиносъемки.

Работая над разрешением промышленных задач, химики-технологи вынуждены значительное время и силы затрачивать на проверку и освоение результатов лабораторных работ в более крупных полузаводских и опытно-заводских масштабах. В связи с этим мы занялись темою: «Раз-

работка методических основ опытной работы по химической технологии», которая, однако, не вполне отвечает теме настоящего очерка и заслуживает отдельного рассмотрения.

ВЫВОДЫ

Из приведенного обзора поисковых работ можно сделать два вывода: 1) частный вывод о том, какие результаты проведенных поисковых работ заслуживают дальнейшего развития и использования, и 2) некоторые общие соображения о развитии поисковых исследований.

1. К темам, требующим дальнейшей разработки, а позднее, возможно, и освоения в производственных условиях, относятся: термическая диссоциация фосфатов кальция с получением P_2O_5; обесфторивание фосфатов в «кипящем слое» на природном газе; процесс плавления фосфоритов Кара-Тау без применения водяного пара; получение метафосфатов аммония и калия разной степени растворимости; получение одноводного фосфата магния-аммония; поглощение фтористого водорода твердыми поглотителями: известняком, нефелином и др. Из начатых работ теоретического характера следует шире и глубже развить:

а) изучение зависимости агрономической эффективности различных видов фосфорокислых соединений от их состава и строения (с применением радиоактивных изотопов P и Ca);

б) исследование физико-химических условий полимеризации P_2O_5 и солей HPO_3 с разработкой методов определения степени их полимеризации.

2. Развитие поисковых исследований является важной и увлекательной задачей. Великое дело руководителей и педагогов — привить вкус к инициативной, творческой, поисковой работе.

В науке и технике, как и во всех проявлениях жизни, мы наблюдаем огромное разнообразие: в одних случаях происходят зарождение, рост, цветение и плодоношение, в других — мысль, едва зародившись, гаснет и погибает, в третьих — после длительного латентного периода она неожиданно начинает бурно развиваться. Сырье, методы, процессы, теории находятся в непрерывном движении. От опытных и руководящих работников науки и техники требуется большое и бережное внимание к эмбриональной стадии возникновения новых идей и предложений; их острый взор должен увидеть «точки роста». Необходимо двигаться вперед смелее и инициативнее.

Поступило
6.III.1957

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 7

А. Н. ФРУМКИН

ТРУДЫ А. Н. БАХА ПО ХИМИИ И ЕГО РОЛЬ В РАЗВИТИИ СОВЕТСКОЙ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Доклад на торжественном собрании, посвященном столетию со дня рождения А. Н. Баха, 18. III. 1957

Содержание моего доклада несколько уже его заглавия. Основная цель, которую я себе ставлю,— проследить влияние представлений А. Н. Баха о механизме процессов окисления на развитие физико-химических исследований в этой области и сопоставить его взгляды с результатами, которые были получены в более позднее время.

Первое основное положение Алексея Николаевича, высказанное им 60 лет назад [1] одновременно с немецким ученым Энглером, заключалось в том, что, вступая в химическую реакцию, молекула кислорода O_2 не расщепляется сразу на атомы. В начальных стадиях ее превращения атомы эти остаются связанными между собой одной валентностью. Отсюда вытекает, что первыми продуктами окисления должны быть перекиси. Однако этот вывод еще недостаточен для объяснения наблюдающихся явлений. Возникновение перекисей при реакциях окисления часто сопровождается окислением других веществ, которые в этих условиях сами по себе не вступали бы во взаимодействие с кислородом. Так, например, согласно Гоппе-Зейлеру [2], водород из водородистого палладия, окисляясь молекулярным кислородом, одновременно вызывает энергичные окислительные реакции — превращает индиго в изатин, бензол в фенол и т. д. Явления эти не могут быть объяснены действием перекиси водорода — конечного продукта окисления содержащегося в палладии атомного водорода, так как перекись водорода не является достаточно мощным окислителем и не дает описанных реакций. Алексей Николаевич поэтому предположил, что, окисляясь, «атомный водород может давать не только перекись водорода, но еще и высшие перекиси». Я привел здесь соответствующее место из классической работы Алексея Николаевича почти дословно, только несколько модернизируя терминологию. Алексей Николаевич говорит не об атомном водороде, а о «водороде в момент выделения» и пользуется обозначением «двуокись водорода» для H_2O_2, в настоящее время не употребительным.

Таким образом, концепция Алексея Николаевича может быть сведена к двум основным положениям: 1) при присоединении молекулы кислорода к окисляющемуся веществу связь между атомами O сохраняется; 2) первичный продукт окисления является «высшей» перекисью, отличной от обычных устойчивых перекисей. Высшую перекись водорода А. Н. Бах представлял себе как H_2O_4, в виде цепочки из четырех атомов O с двумя H по концам. К вопросу о строении высшей перекиси водорода я вернусь несколько позже; сейчас я хочу показать, какое оформление получили два основных положения Алексея Николаевича в дальнейшем.

Среди процессов автооксидации, механизм которых А. Н. Бах внимательно рассматривал в своих первых работах, видную роль играло окисление металлов, например цинка или свинца, кислородом воздуха в присутствии воды, сопровождающееся образованием перекиси водоро-

да. В настоящее время мы знаем, что металл в этих реакциях играет в основном роль датчика электронов: атомы металла, теряя электроны, которые присоединяются к кислороду, переходят в соответствующие ионы. Реакцию присоединения электронов к O_2 можно осуществить в более чистом виде, если создать условия, при которых весь процесс ею ограничивается, сводится, так сказать, к окислению электрона. Последнее реализуется при электровосстановлении кислорода на металлическом катоде; по причинам, на которых я здесь не буду останавливаться, целесообразнее всего использовать для этой цели ртутный катод. Благодаря многочисленным исследованиям и, в особенности, работам советских электрохимиков, среди которых я назову В. С. Багоцкого, механизм процесса электровосстановления кислорода на ртутном катоде может считаться полностью выясненным; он распадается на следующие стадии (e^- означает электрон):

$$e^- + O_2 \rightarrow O_2^-$$
$$O_2^- + H^+ \rightarrow HO_2$$
$$e^- + HO_2 \rightarrow HO_2^-$$
$$HO_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2$$

Как видно, начальным продуктом реакции является частица O_2^-. Последняя, присоединяя ион водорода, переходит в HO_2, т. е. в неустойчивое промежуточное соединение, мономер той высшей перекиси водорода, о которой говорил А. Н. Бах. Присоединяя второй электрон, HO_2 переходит в HO_2^--анион перекиси водорода и далее — в молекулу перекиси водорода H_2O_2, т. е. в устойчивые продукты, в которых, однако, сохраняется связь между двумя атомами кислорода. На других катодах, например на платине, электрон и ион водорода, по-видимому, присоединяются не порознь, а образуют сначала атомы H, которые с O_2 дают HO_2, что, пожалуй, еще ближе воспроизводит концепцию А. Н. Баха. Разрыв связи между атомами O, при котором перекись водорода превращается в воду, происходит только при гораздо более энергичном проведении реакции, что в условиях осуществления ее электрохимическим путем делается возможным лишь при смещении потенциала катода в сторону более отрицательных значений. Таким образом, эта простейшая низкотемпературная реакция с участием молекулы кислорода в точности следует схеме, предложенной А. Н. Бахом.

Посмотрим теперь, как выглядит превращение молекулярного кислорода в случае процессов окисления, протекающих при несколько более высоких температурах, например процессах окисления углеводородов, когда воздействию кислорода подвергаются исходные вещества, не обладающие в отличие от электрона свободной валентностью. Ясность в эти вопросы внесли работы Н. Н. Семенова и его школы. Уже в 1934 г. Н. Н. Семенов писал в своей монографии «Цепные реакции»: «Я хочу показать, что выдвинутую нами цепную теорию окисления можно рассматривать как логическое развитие классических теорий окисления, учитывающее... новые факты в области окисления газов и паров».

Я приведу здесь схему реакции окисления углеводорода RH в том виде, в каком она дана в работе Н. М. Эмануэля и его сотрудников [3], опуская при этом некоторые детали и останавливаясь лишь на главном. R — обозначает здесь углеводородный остаток, т. е. свободный радикал, точка — свободную валентность

$$RH + O_2 \rightarrow R^{\cdot} + HO_2 \quad \text{(a)}$$
$$R^{\cdot} + O_2 \rightarrow RO_2^{\cdot} \quad (1)$$
$$RO_2 + RH \rightarrow ROOH + R^{\cdot} \quad (2)$$
$$ROOH \rightarrow RO^{\cdot} + O^{\cdot}H \quad (3)$$
$$RO^{\cdot} + RH \rightarrow ROH + R^{\cdot} \quad (4)$$
$$O^{\cdot}H + RH \rightarrow H_2O + R^{\cdot} \quad (5)$$

Нас должны интересовать в первую очередь реакции (1) и (2). В реакции (1) свободный радикал R˙ присоединяется к молекуле O_2 с образованием радикала $RO_2^{\cdot}$ — аналога высшей перекиси А. Н. Баха. При реакции (2) эта высшая перекись переходит в уже относительно устойчивую гидроперекись ROOH. В этих схемах появилось и нечто существенно новое, что оправдывает слова Алексея Николаевича, сказанные им двадцать лет назад на конференции, посвященной 40-летию перекисной теории Баха-Энглера [4] «... я жду, чтобы новое развитие перекисной теории, основываясь на химической физике, дало объяснение всем опытным фактам...». Новое это заключается в следующем. Как видно из приведенной схемы, присоединение кислорода в реакции (1) происходит не к исходной частице окисляющегося углеводорода RH, а к продукту его расщепления, радикалу R˙. Для того чтобы реакция шла, необходимо, чтобы эти активные частицы, радикалы, возникали в достаточном количестве. Начальное их зарождение происходит в реакции (а), при которой окисляется исходный углеводород. Эта реакция требует, однако, значительной энергии активации, наступает редко, и необходима лишь для зарождения цепи. В дальнейшем активные частицы поставляются самим цепным процессом, как это видно из реакций (2—5). Особенное значение для кинетики процесса имеет стадия (3), в которой возникают две активные частицы — происходит разветвление цепи, что придает всему процессу самоускоряющийся характер.

Здесь приведены только стадии, оканчивающиеся образованием спиртов ROH по механизму (4), в действительности реакция идет дальше, приводя к возникновению кетонов и кислот. Н. М. Эмануэль сумел подтвердить предложенную схему рядом остроумных опытов; в частности, оказалось, что скорость накопления конечных продуктов реакции находится в простом соотношении с концентрацией перекисей в каждый момент протекания процесса. Для нас существенно, что при истолковании не только механизма, но и кинетики реакций окисления углеводородов в рамках цепной теории Семенова вся принципиальная сущность взглядов Алексея Николаевича сохранилась. Это позволило авторам цитированной мной работы сделать вывод, что «перекисная теория А. Н. Баха и до настоящего времени является определяющей теорией при объяснении кинетики и химизма окисления углеводородов».

Активные частицы, возникающие при распаде перекиси в приведенной схеме реакции (3), обеспечивают продолжение реакции окисления; однако, если окислению подвергаются достаточно непредельные, например диеновые углеводороды, то эти активные частицы могут явиться инициаторами и реакций полимеризации. Это приводит к тесной связи между реакциями окисления и полимеризации, которая была разъяснена благодаря многолетним исследованиям С. С. Медведева и его сотрудников и которая могла сделаться понятной только при учете роли промежуточно образующихся перекисных соединений.

Цепная теория значительно расширила рамки возможного использования представлений А. Н. Баха при истолковании процессов окисления. Однако, как подчеркивал Алексей Николаевич, образование неустойчивых и устойчивых перекисей может происходить и иметь решающее значение для протекания реакции и в случае процессов окисления, не имеющих цепного характера. Это имеет место, например, при реакции образования перекиси трифенилметила, которую неоднократно обсуждал А. Н. Бах и которая протекает, вероятно, по схеме, аналогичной приведенной в начале доклада. Как показали Фрумкин и Бурштейн [5], короткоживущие перекисные формы возникают и при простом процессе адсорбции кислорода на поверхности активированного угля.

Мы рассмотрели до сих пор роль перекисей при реакциях окисления, в которых возбуждение процесса делается возможным благодаря использованию энергии электрического поля или же энергии теплового движе-

ния молекул. Важной группой процессов окисления являются процессы, протекающие под действием света, механизм которых был особенно глубоко изучен в нашей стране А. Н. Терениным и его учениками. И в этом случае идеи А. Н. Баха о роли и путях образования активных перекисных соединений нашли многократное приложение и одновременно новое оформление. В качестве примера укажу только на одну из многочисленных схем реакций фотооксидирования, приведенных в книге Теренина «Фотохимия красителей»:

$$A \xrightarrow{h\nu} A^* \rightarrow \cdot A \cdot$$
$$\cdot A \cdot + O_2 \rightarrow \cdot A - O - O \cdot$$

Молекула ароматического соединения А, поглощая квант света, переходит в возбужденное состояние (А*) и далее, путем внутренней электронной перегруппировки, в бирадикал с двумя свободными валентностями ·А·. Последний, присоединяясь к молекуле кислорода, дает неустойчивую перекись ·А — О — О·, которая может далее при столкновении с другой молекулой А отдать ей избыточную энергию и перейти в химически изолируемую устойчивую перекись AO_2 или же инициировать цепную реакцию окисления.

Из изложенного видно, какое значение для истолкования механизма реакций окисления на основе теории А. Н. Баха имеет предположение о существовании высших перекисных соединений. Простейшим представителем этого класса является мономерная форма высшей перекиси водорода HO_2, образующаяся в качестве промежуточного продукта в растворе или в газовой фазе при ряде реакций окисления. Особенное значение приобрело в последнее время предположение о промежуточном образовании HO_2 для истолкования процессов, происходящих в водных средах при действии ионизирующих излучений. В индивидуальном состоянии HO_2 до сих пор не выделено и, вероятно, не может быть выделено из-за его неустойчивости. Как показал, однако, рентгеноструктурный анализ, высшие окислы, так называемые супероксиды щелочных металлов, имеющие химический состав MeO_2, вполне устойчивые в твердом кристаллическом состоянии, содержат в своей решетке ион O_2^-, о котором я уже упоминал, говоря о механизме электровосстановления кислорода; их следует рассматривать таким образом, как солеобразные производные неустойчивой перекиси HO_2. Нашими сведениями об этой важной и интересной группе соединений мы обязаны в первую очередь И. А. Казарновскому, глубокие исследования которого, в некоторой своей части проведенные совместно с Дж. Берналем, значительно способствовали расшифровке строения кристаллических перекисей и супероксидов. И. А. Казарновским и Г. П. Никольским путем синтеза под высоким давлением получен новый важный представитель этого класса — супероксид натрия NaO_2, оказавшийся ценным средством для регенерации воздуха. В более позднее время И. А. Казарновскому удалось получить продукты еще далее идущего окисления щелочных металлов, типа озонида калия KO_3, на интересных свойствах которых я, однако, не могу останавливаться.

Как я уже говорил, А. Н. Бах предполагал, что два ненасыщенных радикала HO_2 соединяются, образуя молекулу четырехокиси водорода H_2O_4; это предположение он стремился подкрепить рядом опытных данных. Так, при разложении KO_2 разбавленной серной кислотой при хорошем охлаждении, Алексей Николаевич получил раствор, который при титровании перманганатом калия выделял значительно больше кислорода, чем это следовало ожидать в случае раствора обычной перекиси водорода. Алексей Николаевич предполагал, что в этом растворе содержалась гипотетическая четырехокись H_2O_4 [6]. Ряд аналогичных предположений был высказан и более поздними исследователями, однако од-

нозначного доказательства существования водных растворов H_2O_4 значительной концентрации, устойчивых при обычных температурах, до сих пор получить не удалось. По-видимому, дальше всего в разрешении вопроса о получении H_2O_4 продвинулись Кобозев, Некрасов и Еремин [7], работа которых была опубликована в конце прошлого года. Дополнительные сведения об этом методе были сообщены совсем недавно в докладе И. И. Скороходова на Химическом факультете МГУ. Авторы подвергли бомбардировке атомарным водородом пленку жидкого озона при температуре —195°. При этом синяя окраска исчезла и получилось стекловидное тело, которое при нагревании разлагалось при —55° с выделением кислорода и образованием водного раствора перекиси водорода. На 1 *мол* образовавшегося H_2O_2 приходился 1 *мол* выделившегося кислорода, что делает очень вероятным состав H_2O_4 для исходного вещества. По мнению авторов, при других условиях получения подобных «стекловидных тел» они могут содержать и замороженные частицы мономера — радикала HO_2.

Реакции окисления органических соединений кислородом воздуха лежат в основе процессов получения синтетических жиров, уксусного ангидрида и других ценных продуктов; они самопроизвольно протекают при выцветании красителей. С этими же реакциями мы встречаемся при работе бензинового двигателя автомобиля или самолета. Правильное понимание механизма процессов окисления, и, в частности, роли перекисей имеет поэтому большое значение для улучшения условий протекания важных технологических процессов и может привести к созданию новых форм их осуществления, как это видно на примере последних работ Н. М. Эмануэля *. Интересным примером технологического процесса, при котором ценные продукты получаются через промежуточное образование перекиси, является получение фенола и ацетона разложением гидроперекиси изопропилбензола, продукта окисления изопропилбензола кислородом воздуха. Б. Д. Кружалов и П. Г. Сергеев, давшие описание этого метода, справедливо указывают, что процесс идет «в полном соответствии с высказанной еще свыше 50 лет назад теорией аутооксидации А. Н. Баха» [9].

Я пытался вкратце охарактеризовать развитие, которое получили идеи о механизме реакций с участием кислорода, составляющие сущность перекисной теории окисления в современной химической кинетике, неорганической химии и химической технологии. При этом, не нарушая, как мне кажется, справедливости, я цитировал в первую очередь работы советских исследователей. Такая концентрация этих работ в нашей стране, конечно, не случайность, а прямое отражение огромного влияния А. Н. Баха на развитие советской химической науки.

Велика была также роль Алексея Николаевича как организатора физико-химического исследования. Химический институт им. Л. Я. Карпова, возникший из созданной А. Н. Бахом вместе с Л. Я. Карповым в 1918 г. Центральной химической лаборатории ВСНХ, явился крупнейшим, а в течение ряда лет и единственным центром физической химии в нашей стране. Работы Института им. Л. Я. Карпова внесли большой вклад в ряд таких важнейших разделов химической науки, как строение вещества, физическая химия высокополимеров, кинетика и катализ, электрохимия, теория растворов, исследование поверхностных явлений, радиационная химия, учение о твердом теле, вклад, значимость которого трудно переоценить. В Институте им. Л. Я. Карпова был разрешен ряд проблем большого прикладного значения, что способствовало развитию нашей химической промышленности и укреплению обороноспособности Родины.

---

* Обзор современного состояния вопроса о строении и свойствах органических перекисей дал А. Рихе [8].

Алексей Николаевич обладал в высокой степени способностью привлекать молодежь, зажигать и поддерживать ее энтузиазм. С самого начала деятельности Иститута им. Л. Я. Карпова А. Н. Бах сумел сгруппировать в нем группу молодых физико-химиков, впоследствии оказавших значительное влияние на развитие ряда разделов этой науки. Алексей Николаевич легко и быстро ориентировался даже в далеких от него областях знания; он столь же правильно, как и доброжелательно, оценивал значимость и перспективы развития различных направлений работы, что позволило ему оказать дружескую действенную помощь не только тем молодым ученым, которым посчастливилось работать вместе с ним в институте им. Л. Я. Карпова, но и многим другим, ныне прославленным представителям советской химической науки.

В заключение, от имени того поколения советских физико-химиков, которое вступило на научную арену вскоре после Октябрьской революции и к которому принадлежу и я лично, я хотел бы принести дань благодарности этому большому человеку и большому ученому.

Поступило
25.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Бах, ЖРФХО 29, 373 (1847).
2. F. Hoppe-Seyler, Ber. 12, 1551 (1879); 16, 117, 1917 (1883); 22, 2215 (1889).
3. Л. С. Вартанян, З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль, ЖФХ 30, 856, 862 (1956); Н. М. Эмануэль, ДАН 110, 245 (1956); 111, 1286 (1956).
4. А. Н. Бах, Проблемы кинетики и катализа 4, 18 (1940).
5. Р. Х. Бурштейн и А. Н. Фрумкин, ДАН 32,327 (1941); Р. Х. Бурштейн и Н. Б. Миллер, ЖФХ 23, 43 (1949).
6. А. Н. Бах, Ber. 33, 1506 (1900).
7. Н. И. Кобозев, Л. И. Некрасов и Е. П. Еремин, ЖФХ 30, 2580 (1956).
8. A. Rieche, Neure wissenschaftliche und technische Entwicklungen auf den Gebiet der organischen Peroxyde. Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 1946—1956. Berlin, 1956.
9. Б. Д. Кружалов и П. Г. Сергеев, Хим. наука и пром. 1, 292 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 7

И. Я. ШЛЯПИНТОХ и *Н. М. ЭМАНУЭЛЬ*

ИНИЦИИРОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ 2,7-ДИМЕТИЛОКТАНА СВОБОДНЫМИ РАДИКАЛАМИ, ОБРАЗОВАННЫМИ ПРИ ФОТОЛИЗЕ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

Известно, что окисление углеводородов молекулярным кислородом протекает по цепному механизму с вырожденными разветвлениями [1]. При жидкофазном окислении обычно наблюдается значительный период индукции, связанный с малой скоростью зарождения активных центров w_0. Именно величиной w_0 определяется во многих случаях скорость процесса на начальной стадии реакции, когда еще мало продуктов, дающих вырожденное разветвление. Поэтому воздействие химических или физических агентов, повышающих w_0, должно приводить к увеличению скорости процесса окисления [2].

В ряде работ показано, что период индукции может быть значительно сокращен при введении в систему солей металлов переменной валентности [3—5]; при этом обычно принимается, что каталитический эффект, производимый добавками солей, объясняется их реакциями с компонентами системы, приводящими к образованию свободных радикалов. Наиболее распространенными являются схемы, в которых предполагается, что свободные радикалы получаются в результате реакции катионов переменной валентности Me с перекисями:

$$Me^{++} + ROOH \rightarrow RO\cdot + OH^{-} + Me^{+++}; \quad (1)$$

$$Me^{+++} + ROOH \rightarrow RO_2^{\cdot} + H^{+} + Me^{++}. \quad (2)$$

Реакции по схемам (1) и (2) осуществляются в водных растворах, в которых большой выигрыш энергии дает образование гидратированных ионов OH^- и H_3O^+. В неионизующих растворителях, в частности, в углеводородах, реакции инициирования процессов окисления должны протекать существенно иным путем без образования ионов*.

$$MeX_2 + ROOH \rightarrow HOMeX_2 + RO\cdot; \quad (3)$$

$$MeX_3 + ROOH \rightarrow MeX_2 + RO_2^{\cdot} + HX, \quad (4)$$

где X — кислотный остаток. Однако, как видно из этой схемы, в неионизирующих растворителях инициирование также состоит в образовании свободных радикалов. Таким образом, следует ожидать, что скорость реакции окисления, катализированной солями переменной валентности, можно еще больше увеличить, если при помощи каких-либо воздействий на систему генерировать в ней дополнительное количество свободных радикалов.

Для получения свободных радикалов в растворах в последнее время находят применение реакции фотопереноса электрона [6—9]. Эти реакции, характерные для молекул с ионными связями, являются одним из видов реакции фотолиза. В реакциях фотопереноса электрона при возбуждении

* Реакции (3) и (4) инициирования процессов окисления в неионизирующих растворителях предложены Д. Г. Кнорре.

и последующем распаде ионных молекул происходит внутримолекулярный перенос электрона от одной части молекулы к другой.

Реакции такого типа обычно наблюдались и изучались в жидкой фазе, в полярных растворителях, чаще всего в воде. Ионы в полярных растворителях в большинстве случаев сильно сольватированы. При переходе иона из газовой фазы в жидкую происходит, как правило, сильное изменение электронных уровней и возникают новые уровни, что свидетельствует о сильном взаимодействии иона с молекулами растворителя. На основании этих данных можно считать, что при растворении ионов образуются сольватные комплексы. Возбуждение этих сольватных комплексов светом может привести к их распаду либо с переходом электрона от центрального иона на сольватную оболочку, либо с электронным переходом в обратном направлении. Первый процесс характерен для восстановленных форм катионов и для анионов, второй — для окисленных форм катионов. Например в водном растворе солей железа могут происходить следующие процессы:

$$Fe^{+++}(H_2O) \underset{}{\overset{h\nu}{\rightleftarrows}} Fe^{++}(H_2O^{+}) \rightarrow Fe^{++} + H^{+} + OH^{-}, \quad (5)$$

т. е. перенос электрона внутри аквокомплекса от молекулы воды на ион Fe^{+++} и

$$Fe^{++}(H_2O) \overset{h\nu}{\rightleftarrows} Fe^{+++}(H_2O^{-}) \rightarrow Fe^{+++} + OH^{-} + H, \quad (6)$$

т. е. внутримолекулярный перенос электрона от центрального иона Fe^{++} на один из аддендов. Мы видим, что в реакциях (5) и (6) происходит изменение валентного состояния центрального иона, а также образование радикала OH [реакция (5)] и атома H [реакция (6)]. Образование радикала OH и Fe^{++} в реакции (5) и атома H и Fe^{+++} в реакции (6) доказано, соответственно, анализами на Fe^{++} и Fe^{+++}, а также по выделению кислорода и водорода [10, 11]. Атомы H и радикалы OH, получающиеся в реакциях фотопереноса электрона, неоднократно использовались для инициирования реакций полимеризации [12].

Рассмотренные фотопроцессы происходят не только в сольватных комплексах, но и в иных комплексных соединениях. Во многих случаях возбуждение светом комплексного аниона и катиона приводит к фотореакции, в которой образуется свободный радикал и изменяется валентность центрального иона. Если считать связи в комплексе ионными, то такой процесс можно трактовать, как процесс переноса электрона.

Например при освещении раствора калиевой соли комплексного оксалата трехвалентного железа протекает реакция [13]:

$$2K\,[Fe(C_2O_4)_3]^{\equiv} \overset{h\nu}{\rightarrow} 2K_2C_2O_4 + FeC_2O_4 + 2CO_2.$$

Эта реакция состоит, по-видимому, из двух стадий. В первой стадии происходит фотоперенос электрона от иона $C_2O_4^{=}$ к Fe^{+++}.

$$[Fe(C_2O_4)_3]^{\equiv} \overset{h\nu}{\rightarrow} [Fe(C_2O_4)_2]^{=} + \cdot C_2O_4^{-}.$$

В результате этого процесса образуется ион-радикал $\cdot C_2O_4^{-}$ и понижается валентность железа. Во второй стадии $\cdot C_2O_4$ реагирует с исходным ионом

$$\cdot C_2O_4^{-} + [Fe(C_2O_4)_3]^{\equiv} \rightarrow [Fe(C_2O_4)_2] + C_2O_4^{=} + 2CO_2.$$

Реакции фотопереноса электрона можно осуществить не только в конденсированной, но и в паровой фазе, а также в неполярных растворителях. Наиболее простым примером реакции такого типа является фотораспад двухатомной ионной молекулы A :B на атомы, находящиеся в нормальном или возбужденных состояниях:

$$A:B \overset{h\nu}{\rightarrow} A + B. \quad (7)$$

При реакции (7) происходит перенос электрона от B к A. Реакция типа (7) наблюдается и при фотолизе молекул более сложного строения. На последнем примере видно, что выделение реакций фотопереноса электрона в особый класс реакций имеет весьма условный характер и что в действительности нет резкой границы между реакциями фотопереноса электрона и фотораспада на атомы и радикалы. Действительно, если молекула AB является чисто ковалентной, то ее фотораспад по уравнению (7) является простой диссоциацией и не связан с переносом электрона. Во всех промежуточных случаях, когда связь в молекуле не является ни чисто ионной, ни чисто гомеополярной, фотораспад молекулы $A^{+\delta}B^{-\delta}$ по уравнению (7) можно трактовать и как реакцию фотопереноса электрона и как реакцию фотодиссоциации в зависимости от того, какой из типов связи является преобладающим.

Имея в виду применение фотохимических методов для изучения механизма окисления углеводородов, мы провели работу по фотоинициированию процесса окисления 2,7-диметилоктана. В качестве фотоинициаторов были выбраны соли металлов переменной валентности — стеараты трехвалентного железа и двухвалентной меди. Эти соли в растворе углеводорода находятся в неионизованной, молекулярной форме. По аналогии с реакциями фотолиза галоидных солей [14] и с реакциями фотолиза комплексных ионов мы полагали, что фотолиз молекул стеаратов будет протекать с переносом электрона от кислотного остатка к металлу. В результате такой реакции должны образовываться соответственно $Cu^{(1)}$ и $Fe^{(2)}$, а также свободные радикалы $C_{18}H_{35}O_2^{\cdot}$. Радикалы такого типа получали, например, Фаркас и Уонсбро-Джонс, при фотолизе водных растворов солей уксусной, пропионовой и масляной кислот [15], Разуваев — путем термического распада перекиси ацетилбензоила [16]. В этих работах было показано, что основной реакцией радикалов $RCO_2^{\cdot}$ (когда R — алифатический радикал) является их распад на углеводородный радикал $R^{\cdot}$ и CO_2. Таким образом можно было предполагать, что фотолиз стеаратов $Cu^{(2)}$ и $Fe^{(3)}$ приведет к образованию $Cu^{(1)}$, $Fe^{(2)}$, CO_2 и углеводородных радикалов $\cdot C_{17}H_{35}$.

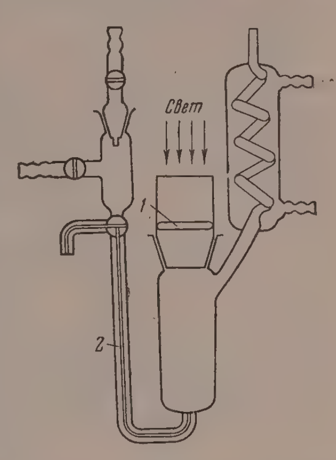
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,7-Диметилоктан получался по реакции Вюрца из бромистого изоамила. Синтезированный углеводород нагревался 6 *ч* с 10%-ным спиртовым раствором NaOH для омыления непрореагировавшего бромистого изоамила, промывался водой и встряхивался в делительной воронке с 15%-ным олеумом. Затем 2,7-диметилоктан освобождался от перекисей путем встряхивания с метабисульфитом натрия, многократно промывался водой, сушился над хлористым кальцием и перегонялся в стеклянной установке при 15 *мм* рт. ст. Чистота полученного углеводорода контролировалась спектрофотометрически по поглощению в ультрафиолетовой части спектра. Стеараты $Fe^{(3)}$ и $Cu^{(2)}$ готовились сливанием растворов стеарата натрия ч. д. а. с раствором соли соответствующего металла марки х. ч. Осадки стеаратов промывались на фильтре водой и сушились до постоянного веса в вакууме при температуре 70°.

Темновая реакция проводилась при продувании кислорода через слой изодекана, находившийся в окислительной ячейке, устройство которой описано в работе [5]. Фотохимическая реакция проводилась в окислительной ячейке, устройство которой изображено схематически на фиг. 1. В качестве источника света использовалась лампа СВДШ-250. Свет от лампы отражался от алюминированного зеркала и попадал в ячейку, находящуюся в термостате, через кварцевое окошко *1*, впаянное в верхнюю часть шлифа. Из сосудов при проведении реакции периодически отбирались пробы через отросток *2*, для наблюдения за кинетикой образования кислот.

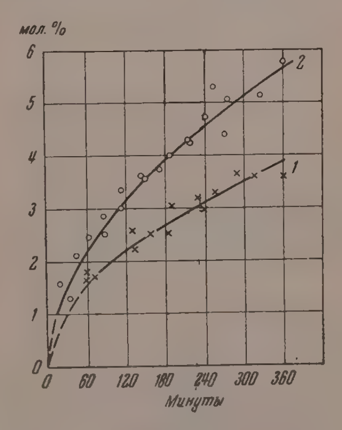
Кинетические кривые, полученные в темновых и фотохимических опытах с катализаторами $Cu(C_{18}H_{35}O_2)_2$ и $Fe(C_{18}H_{35}O_2)_3$, при температуре 123°, приведены на фиг. 2 и 3. Из фиг. 2 и 3 видно, что в фотохимической реакции образование кислот происходит скорее, чем в темновой.

Для выяснения механизма фотохимического инициирования процесса окисления проводился фотолиз стеарата $Fe^{(3)}$, растворенного в 2,7-диметилоктане, в атмосфере азота. В опытах после 4—5 *ч* освещения из окислительной ячейки отбиралось 5—6 *мл* пробы, в которой проводилась качественная реакция на $Fe^{(2)}$. Проба отбиралась в пробирку, через которую продувался азот. В пробирку вводилось 0,5 *мл* 5*N* HCl и смесь нагревалась до 100° при непрерывном барботировании азота. В результате значительная часть соли переходила в солянокислый раствор. Затем смесь охлаждалась до комнатной температуры в атмосфере азота, слой изодекана отделялся, а к солянокислой вытяжке после нейтрализации кислоты добавлялся кристаллик α,α-дипиридила. В опытах с освещением в атмосфере азота при анализе получалась отчетливая реакция на $Fe^{(2)}$. В контрольных опытах, в которых раствор стеарата железа в углеводороде нагревался 4—5 *ч* в темноте в атмосфере азота, двухвалентное железо не обнаруживалось. Таким образом, в результате поглощения света происходит изменение валентного состояния железа: $Fe^{(3)}$ переходит в $Fe^{(2)}$.

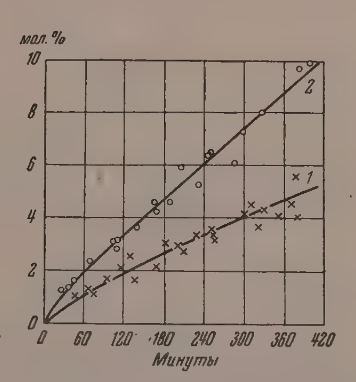


Фиг. 1. Окислительная ячейка для фотохимических опытов

Как уже отмечалось во введении, мы полагали, что при фотолизе $Fe(C_{18}H_{35}O_2)_3$, наряду с $Fe^{(2)}$, образуется радикал $C_{18}H_{35}O_2$. Если это так, то должно наблюдаться выделение CO_2 при освещении раствора $Fe(C_{18}H_{35}O_2)_3$ в атмосфере азота. При проведении анализа на CO_2 мы тщательно



Фиг. 2. Кинетические кривые образования кислот в темновых (*1*) и фотохимических (*2*) опытах. Катализатор $Cu(C_{18}H_{35}O_2)_2$; температура 123°



Фиг. 3. Кинетические кривые образования кислот в темновых (*1*) и фотохимических (*2*) опытах. Катализатор $Fe(C_{18}H_{35}O_2)_3$; температура 123°

очистили от этого газа исходный азот и продували азот через окислительную ячейку при температуре 123°. После ячейки газ попадал в ловушку, охлаждавшуюся до —60°, а затем в поглотитель со щелочью. Опы-

ты показали, что при фотолизе $Fe(C_{18}H_{35}O_2)_3$ в атмосфере азота действительно происходит выделение CO_2. Газовыделение оказалось весьма малым: двуокись углерода, выделившаяся за 2 *ч*, была оттитрована 0,05 *мл* 0,1 *N* NaOH. В соответствующих темновых контрольных опытах, в которых азот продувался через раствор $Fe(C_{18}H_{35}O_2)_3$ в 2,7-диметилоктане при той же температуре, выделения CO_2 не происходило.

Таким образом, каталитический эффект, производимый освещением, связан с фотолизом соли металла переменной валентности на восстановленный катион и радикал $C_{18}H_{35}O_2\cdot$, распадающийся на углеводородный радикал $\cdot C_{17}H_{35}$ и CO_2. Фотохимическое ускорение реакции объясняется, по-видимому, как реакциями углеводородного радикала $\cdot C_{17}H_{35}$, так и реакцией соли $Fe^{(2)}$ с перекисями, образующимися в ходе процесса окисления.

По количеству двуокиси углерода, выделившейся за время освещения, и по разности между количествами кислот, образующимися за то же время при фотохимическом и темновом окислении, была сделана оценка средней длины цепи, $\bar{\nu}$ реакция окисления изодекана. Оказалось, что $\bar{\nu} = 300$. Эта оценка несомненно является завышенной, так как возможно инициирование окисления также за счет реакций соли двухвалентного железа и радикала $C_{18}H_{35}O_2\cdot$, а реакции этих частиц не учитывались при подсчете длины цепи.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что фотолиз стеаратов $Cu^{(2)}$ и $Fe^{(3)}$, проводимый в 2,7-диметилоктане при повышенной температуре (123°) в присутствии молекулярного кислорода, ускоряет процесс окисления.

2. В результате фотолиза соли $Fe(C_{18}H_{35}O_2)_3$ образуется $Fe(C_{18}H_{35}O_2)_2$ и свободный радикал $C_{18}H_{35}O_2\cdot$, который обнаруживался по выделению CO_2 при фотолизе соли в атмосфере азота.

3. Каталитический эффект, производимый реакцией фотолиза, объяснен реакциями радикала $\cdot C_{17}H_{35}$, образующегося при распаде радикала $C_{18}H_{35}O_2\cdot$ и реакциями соли двухвалентного железа с перекисными соединениями.

4. Проведена оценка эффективной длины цепи процесса окисления $\bar{\nu} \leqslant 300$.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
10.VIII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, ОНТИ, Л., 1934.
2. Н. М. Эмануэль, ЖФХ, 30, 847 (1956).
3. C. E. H. Bawn, A. A. Pennington, C. F. H. Tipper, Disc. Faraday Soc. 10, 282 (1951).
4. P. George, E. K. Rideal, A. Robertson, Proc. Roy. Soc. 185, 288 (1946).
5. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль, ЖФХ 29, 710 (1955).
6. Б. Я. Даин, Усп. хим. 15, 539 (1946).
7. Б. Я. Даин, Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 54.
8. N. Uri, Chem. Rev. 50, 376 (1952).
9. F. S. Dainton, D. G. L. James, J. Chim. Phys. 48, 17 (1951).
10. Б. Я. Даин и А. А. Качан, ДАН 61, 471 (1948).
11. J. Weiss, Nature 136, 794 (1935).
12. M. G. Evans, N. Uri, J. Soc. Dyers Colourists 65, 709 (1949).
13. A. J. Allmand, W. W. Webb, J. Chem. Soc. 1929, 1518.
14. А. Н. Теренин, Фотохимия паров солей, М., ГТТИ, 1934.
15. L. Farkas, O. Wansbrough-Jones, Z. phys. Chem. B18, 124 (1932).
16. Г. А. Разуваев, Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», Изд. АН СССР, 1955, стр. 790.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 7

О. К. БОГДАНОВА, А. А. БАЛАНДИН и А. П. ЩЕГЛОВА

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ СПИРТОВ НА КИНЕТИКУ ИХ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ

СООБЩЕНИЕ 1. СПИРТЫ $C_2 - C_3$

Целью настоящей работы является получение данных об избирательности действия катализатора и связи между его активностью и структурой молекул. В предыдущих работах по исследованию дегидрогенизации углеводородов на смешанном окисном катализаторе нами было показано, что избирательность действия катализатора зависит от строения исходного углеводорода. Так, было найдено, что на данном катализаторе скорость дегидрогенизации олефинового углеводорода значительно превышает скорость дегидрогенизации предельного углеводорода с тем же числом атомов углерода в молекуле. Если сравнить скорость дегидрогенизации жирноароматических углеводородов, то она больше, чем у олефиновых углеводородов, причем изопропилбензол с разветвленной цепью углеродных атомов дегидрируется с большей скоростью, чем этилбензол.

Представлялось интересным проследить влияние структуры молекул на скорость каталитической дегидрогенизации на том же катализаторе на других объектах. С этой целью в качестве объекта исследования нами были взяты спирты различного строения. Как известно, кинетика дегидрогенизации спиртов предельного ряда, от этилового до изоамилового, была исследована на меди [1,2]. Работ по влиянию строения спиртов на кинетику их дегидрогенизации на других катализаторах в литературе не имеется.

В настоящей работе исследована кинетика дегидрогенизации этилового, н. пропилового, аллилового и изопропилового спиртов на окисном катализаторе. Определены относительные адсорбционные коэффициенты продуктов реакции, константы скорости реакций в широком интервале температур, истинные энергии активации реакции дегидрогенизации, изменение свободной энергии, теплосодержания и энтропии при адсорбционном вытеснении на каталитически активных центрах при дегидрогенизации спиртов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились по проточному методу в таком же приборе, как при работе с углеводородами [3], но с некоторым изменением для ввода жидкости. Спирт подавался при помощи автоматического устройства, обеспечивающего постоянство скорости пропускания. Катализатор помещался в кварцевую трубку, диаметром 16 *мм*, и удерживался на кварцевой сеточке, впаянной в месте сужения трубки до 6 *мм* в диаметре при выходе продуктов реакции с катализатора. С противоположного конца трубки впаян карман для термопары, верхний конец которого приходится на 5 *см* выше сеточки. Кварцевая трубка нагревалась в электропечи, снабженной электронным терморегулятором. Температура измерялась нихром — константановой термопарой по милливольтметру.

Таблица 1

Физические константы исходных веществ

Наименование вещества	Исходное вещество			По литературным данным [4, 5]		
	т. кип. в °C	d_4^{20}	n_D^{20}	т. кип. в °C	d_4^{20}	n_D^{20}
Этиловый спирт	78,1	0,7980	—	78,4	0,789	1,3619
н.Пропиловый спирт	97—97,2	0,8044	1,3858	97,8	0,804	1,38543
Аллиловый спирт	96,7	0,8537	1,4132	96,6	0,854	1,41345
Изопропиловый спирт	82,1—82,4	0,7887	1,3774	82,5	0,789	1,37757
Ацетальдегид	21,0	0,7839	—	20,8	0,783	—
Пропионовый альдегид	49,1	0,8078	1,3636	49,5	0,807	1,36356
Акролеин	52,5—53	0,8387	—	52,5	0,840	1,4022 (19,5°)
Ацетон	56,5	0,7924	1,3593	56,5	0,792	1,3590

Спирты перед опытом сушились над поташом и перегонялись на эффективной колонке в 60 теоретических тарелок. При перегонке спиртов отбиралась фракция, кипевшая в пределах 1° (табл. 1). Этиловый спирт брался неабсолютированный. Альдегиды и кетоны для проведения опытов по измерению скоростей дегидрогенизации бинарных смесей спирта с продуктами реакции выделялись фракционированием из катализатов, полученных в специально поставленных длительных опытах по дегидрогенизации спиртов на том же катализаторе для их накопления. Физические константы [4,5] исходных веществ приведены в табл. 1.

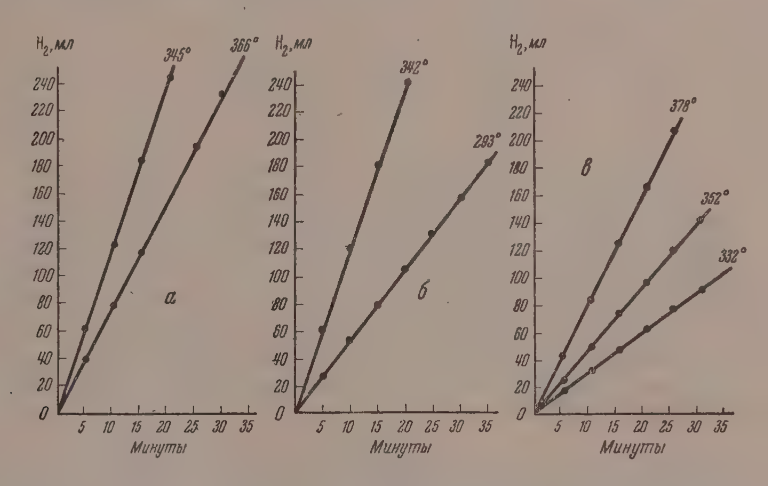
Все опыты были проведены на одной и той же загрузке окисного катализатора в количестве 11 *мл*. Следует отметить, что в течение года на этом образце катализатора проводились опыты по дегидрогенизации углеводородов, причем катализатор полностью сохранил свою первоначальную активность. При проведении опытов со спиртами активность катализатора оставалась постоянной, о чем можно было судить по воспроизводимости данных при дегидрогенизации изопропилового спирта, служившего в качестве эталона.

Таблица 2

Расчет относительных адсорбционных коэффициентов водорода

Состав смеси в мол. %		Температура °C	m_0	m	z_s
спирт	водород				
н.Пропиловый спирт					
100	—	293	26	27	0,0
80	20	293	—	27	0,0
100	—	342	60	—	—
80	20	342	—	62	0,0
100	—	386	128	—	—
80	20	386	—	129	0,0
Изопропиловый спирт					
100	—	271	26	—	—
50	50	271	—	25	0,04
100	—	292	76	—	—
50	50	292	—	77	0,00
100	—	312	107	—	—
50	50	312	—	109	0,00

Жидкие продукты реакции (катализат) по выходе из печи собирались в приемнике, снабженном обратным холодильником, легко летучие улавливались в ловушке, охлажденной в сосуде Дьюара смесью углекислоты и ацетона. Газообразные продукты реакции собирались в газометре над насыщенным раствором поваренной соли. Измерения объема газа производились каждые 5 *мин* с точностью до 2 *мл*. Объем газа приводился к нормальным (н. т. д.) условиям. В собранном газе определялось содержание углекислого газа поглощением раствором KOH, непредельных — раствором сернокислой ртути в серной кислоте, водорода и предельных углеводородов — сожжением над окисью меди. Окись углерода и предельные углеводороды в газе обнаружены не были. В жидкой части катализата содержание альдегидов определялось при помощи солянокислого гидроксиламина титрованием щелочью с индикатором бромтимолблау [6]. Ацетон определялся иодометрическим путем по методу Мессингера [7]. Ни в одном из полученных катализатов не было обнаружено заметных количеств побочных продуктов.



Фиг. 1. Скорость выделения газа при подаче спирта ($v = 1{,}05$ *мл* в 5 *мин*): *а* — этиловый спирт; *б* — н. пропиловый спирт; *в* — аллиловый спирт

Перед началом опыта прибор продувался азотом для вытеснения воздуха из системы. В первые 5 *мин* для установления стационарного режима опыт проводился без учета продуктов реакции и только спустя 5 *мин* начинались измерения. Газ во время опыта выделялся равномерно с постоянной скоростью, как видно из фиг. 1. Скорость реакции определялась по объему выделившегося водорода.

Опыты со спиртами показали, что катализатор отличается большой селективностью и проводит почти исключительно дегидрогенизацию спиртов, а дегидратация спиртов практически или совсем не идет или протекает в незначительной степени, на что указывает низкий процент непредельных в газе, которым можно пренебречь. Между количеством выделившегося водорода и количеством полученного альдегида или кетона наблюдалось близкое совпадение. После каждого опыта катализатор продувался воздухом. Опыты со спиртами проводились в широком интервале температур и при различных скоростях пропускания. Данные для каждого спирта представлены в табл. 3—6.

Для определения относительных адсорбционных коэффициентов продуктов реакции были исследованы скорости дегидрогенизации бинарных смесей спирт — альдегид или кетон и спирт — водород при той же темпе-

Таблица 3

Дегидрогенизация этилового спирта

№ опыта	Температура в °C	H_2 (н. т. д.) выделивш. из 1 *мл* спирта, в *мл*	Степень дегидрогенизации по количеству H_2, в %	Анализ газа в объемн. %		
				CO_2	непред. уг-ды	H_2
Подача 1 *мл* спирта в 5 *мин*; теоретическое количество H_2 из 1 *мл* спирта = 384 *мл*						
64	345	38,5	10,0	1,2	0,4	98,4
65	366	61,4	16,0	1,8	0,6	97,6
69	383	93,3	24,3	Не анилизировался		
66	387	95,0	24,7	3,4	1,4	95,2
67	405	157,4	41,0	5,4	2,6	92,0
Подача 0,8 *мл* спирта в 5 *мин*; теоретич. количество H_2 из 0,8 *мл* спирта = 308 *мл*						
12	362	59,4	19,2	3,2	1,0	95,8
10	386	94,0	30,5	5,6	2,2	92,2
Подача 0,5 *мл* спирта в 5 *мин*; теоретическое количество H_2 из 0,5 *мл* спирта = 198 *мл*						
5	342	33,5	17,4	2,0	0,4	97,6
6	366	57,5	29,9	3,4	0,8	95,8
7	391	90,0	47,0	6,0	2,0	92,0

ратуре и скорости пропускания смеси, как в опытах с чистым веществом. Исследовались скорости дегидрогенизации смесей спирт — альдегид (кетон), содержащих 25 и 50 мол.% альдегида или кетона, и смесей с 20 и 50% водорода. Для работы со смесями спирт — водород применялся электролитический водород. Было найдено, что относительный адсорбционный коэффициент водорода на этом катализаторе равен нулю, так как скорость реакции при дегидрогенизации бинарных смесей спирта и водорода была такой же, как с чистым спиртом (табл. 2).

Величины относительных адсорбционных коэффициентов z вычислялись по формуле [8]:

$$z = \frac{\frac{m_0}{m} - 1}{\frac{100}{p} - 1}, \qquad (1)$$

где m_0 и m — скорости выделения H_2 при одинаковых молярных скоростях пропускания чистого исходного вещества и смеси с p-процентом реагирующего вещества в смеси с веществом, для которого определяется z.

Таблица 4

Дегидрогенизация н.пропилового спирта

Подача 1,05 *мл* спирта в 5 *мин*; теоретическое количество H_2 из 1,05 *мл* спирта = 314 *мл*

№ опыта	Температура опыта в °C	Количество H_2 (н. т. д.) выделивш. из 1,05 *мл* спирта в *мл*	Степень дегидрогенизации по количеству H_2 в %	Анализ газа в объемн. %		
				CO_2	непред. уг-ды	H_2
33	293	26	8,3	Не анализировался		
32	342	60	19,1	0,2	0,0	99,8
17	368	96	30,5	2,2	0,4	97,4
16	386	128	40,8	3,2	0,4	96,4
12	408	188	59,9	4,4	0,2	95,4
18	422	277	88,2	8,4	0,4	91,2
10	425	290	92,4	8,0	0,2	91,8

Таблица 5

Дегидрогенизация изопропилового спирта

Подача 1,05 *мл* спирта в 5 *мин*; теоретическое количество H_2 из 1,05 *мл* спирта = 308 *мл*

№ опыта	Температура опыта в °C	Количество H_2 (н. т. д.), выделивш. из 1,05 *мл* спирта, в *мл*	Степень дегидрогенизации по количеству H_2 в %	Анализ газа в объемн. %		
				CO_2	непред. уг-ды	H_2
40	271	26	8,4	Не анализировался		
7	283	62	20,2	0,0	0,2	99,8
12	285	64	20,8	0,0	0,2	99,8
38	292	76	24,7	0,2	0,2	99,6
39	293	76	24,7	0,2	0,2	99,6
6	296	90	29,2	0,2	0,2	99,6
2	296	90	29,2	0,2	0,4	99,4
3	298	91	29,5	0,0	0,2	99,7
13	305	94	30,5	0,2	0,4	99,4
37	312	107	34,7	0,2	0,2	99,6
41	312	107	34,7	0,2	0,4	99,2
4	317	118	38,4	0,2	0,6	99,2
14	324	122	39,6	0,4	0,4	99,2
5	329	141	45,8	0,2	0,8	99,0
15	337	166	54,0	0,2	0,4	99,4
22	336	164	53,4	0,8	1,4	97,8

Опыты с этиловым спиртом. Опыты проводились при температуре 345—405° со скоростью пропускания спирта (v) 0,5, 0,8 и 1,0 *мл* в 5 *мин*. Степень превращения спирта в альдегид составляет 10—47% от теорет. (табл. 3, фиг. 1). При v = 1,0 *мл* в 5 *мин* и небольшой степени превращения спирта концентрация водорода в газе достигает 98,4% и содержание непредельных углеводородов не превышает 0,4—0,6%. При повышении температуры до 405°, а также при уменьшении v до 0,5 *мл* в 5 *мин* содержание непредельных углеводородов в газе возрастает, и концентрация водорода в газе снижается до 92%.

Для определения относительных адсорбционных коэффициентов ацетальдегида были исследованы скорости дегидрогенизации бинарных смесей спирт — ацетальдегид, содержащие 75 и 50% спирта. Опыты прово-

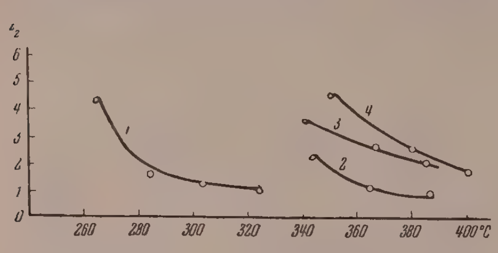
Таблица 6

Дегидрогенизация аллилового спирта

№ опыта	Температура опыта в °C	Количество H_2 (н. т. д.), выделивш. из 1 *мл* спирта, в *мл*	Степень дегидрогенизации по количеству H_2 в %	Анализ газа в объемн. %		
				CO_2	непред. уг-ды	H_2
Подача 1 *мл* спирта в 5 *мин*; теоретическое количество H_2 из 1 *мл* спирта = 329,6 *мл*						
35	332	15	4,5	0,6	0,0	99,4
36	352	23,6	7,1	1,4	0,0	98,6
37	378	41,3	12,5	2,6	0,0	97,4
38	400	64,5	19,5	4,4	0,4	95,2
39	420	94,0	28,5	6,0	1,6	92,4
Подача 1,2 *мл* спирта в 5 *мин*; теоретическое количество H_2 из 1,2 *мл* спирта = 405 *мл*						
41	380	45,9	11,3	2,0	0,0	98,0
46	400	69,4	17,1	3,4	0,2	96,4
43	422	108,5	26,8	5,2	2,0	92,8

дились при температурах 345, 366 и 387° и $v = 1,0$ *мл* в 5 *мин*. Относительный адсорбционный коэффициент ацетальдегида с увеличением температуры уменьшается и в указанном интервале температур изменяется от 2,3 при 345° до 0,73 при 387° (табл. 7, фиг. 2).

Опыты с н.пропиловым спиртом. Измерения производились в интервале температур 293—425° и $v = 1,05$ *мл* в 5 *мин*. Степень превращения спирта в альдегид составляет 8,3—92,4% (табл. 4) от теорет. Степень превращения спирта возрастает с температурой и при 422—425° достигает 88,2—92,4%. Количество непредельных в газе не превышает 0,2—0,4%. Величина относительного адсорбционного коэффициента z_2 пропионового альдегида, как и в случае ацетальдегида, зависит от температуры и с увеличением температуры уменьшается от 3,56 при 342° до 1,71 при 391° (табл. 7, фиг. 2).



Фиг. 2. Зависимость z_2 от температуры: *1* — изопропиловый спирт; *2* — этиловый спирт; *3* — н.пропиловый спирт; *4* — аллиловый спирт

Опыты с аллиловым спиртом. Опыты с аллиловым спиртом проводились в интервале температур 332—422° и $v = 1,0$ и 1,2 *мл* в 5 *мин*. Степень превращения спирта в альдегид составляет 4,5—28,5% от теорет. (табл. 6). Концентрация водорода в газе составляет 96,2—99,4% и непредельных углеводородов — 0,4%. Опыты со смесями спирт — альдегид проводились при 352, 381 и 402° и $v = 1,0$ и 1,12 *мл* в 5 *мин*. Величина относительного адсорбционного коэффициента акролеина в указанном интервале температур изменяется от 4,54 при 352° до 1,65 при 402° (табл. 7, фиг. 2).

Таблица 7

Адсорбционные коэффициенты и вычисленные из них термодинамические функции

Наименование вещества	Температура в °С	Содержание спирта в смеси в % 75	50	z_2 среднее	ΔF *кал*	ΔH *ккал*	ΔS *кал/мол/г*
1	2	3	4	5	6	7	8
Ацетальдегид	345	2,25	2,45	2,3	—1022		—33,9
	366	1,1	0,9	1,0	— 292	—22,0	—34,0
	387	0,6	0,87	0,73	+ 102,9		—34,0
Пропионовый альдегид	342	3,42	3,7	3,56	—1550		—15,7
	368	2,9	2,1	2,5	—1166	—11,2	—15,6
	386	1,9	1,98	1,94	— 866,8		—15,6
	391	1,7	1,72	1,71	—		—
Акролеин	352	4,54	—	4,54	—1872		—23,2
	381	2,43	—	2,43	—1152	—16,4	—23,3
	402	1,65	—	1,65	— 671		—23,3
Ацетон	265	4,63	4,06	4,34	—		—
	285	1,33	1,83	1,60	— 520,4		—18,2
	305	1,23	—	1,23	— 237,5	—11,0	—18,2
	325	0,8	1,1	0,95	+ 60,9		—18,3

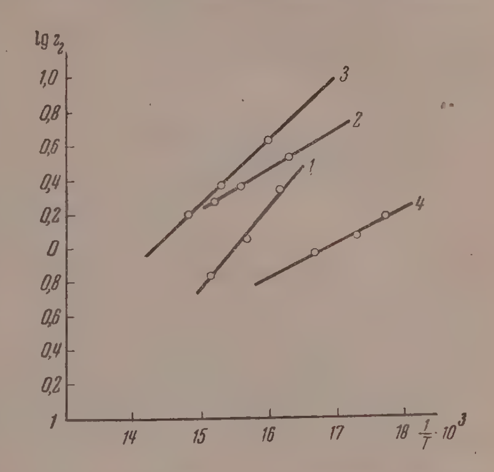
Опыты с изопропиловым спиртом. Измерения производились в интервале температур от 271 до 336° и $v = 1,05$ *мл* в 5 *мин*. В этих условиях степень превращения спирта составляет 8,4—54% от теорет. (табл. 5). Концентрация водорода в газе колеблется в пределах 99—99,8%. Содержание непредельных углеводородов в газе не превышает 0,2%. Относительный

адсорбционный коэффициент ацетона, определенный из данных по измерению скорости дегидрогенизации бинарных смесей спирт — ацетон, в интервале температур 265—325°, изменяется с увеличением температур от 4,34 при 265° до 0,95 при 325°(табл. 7, фиг. 2). При температуре 368° и $v = 0{,}5$ *мл* в 5 *мин* степень превращения изопропилового спирта достигает 95,7% при том же содержании водорода в газе.

Пользуясь найденными величинами относительных адсорбционных коэффициентов альдегидов и ацетона на каталитически активных центрах (табл. 7) и применяя к этим данным формулу [9]

$$\Delta F(A_2, A_1) = -RT \ln z_2, \qquad (2)$$

можно найти свободную энергию ΔF вытеснения спирта альдегидом (или кетоном) с активной поверхности. В столбце 6 табл. 7 приведены найденные значения ΔF. Полученные данные показывают, что пары альдегида (или кетона) должны тормозить процесс дегидрогенизации спирта в альдегид вследствие адсорбционного вытеснения, что и подтверждается опытными данными.



Фиг. 3. Зависимость $\lg z_2$ от обратной температуры: *1* — этиловый спирт; *2* — н. пропиловый спирт; *3* — аллиловый спирт; *4* — изопропиловый спирт

На фиг. 3 изображена зависимость $\log z_2$ от обратной температуры. Как видно из фиг. 3, точки хорошо укладываются на прямые. Из тангенса угла наклона прямых были вычислены ΔH по формуле

$$\Delta H = 4{,}57 \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \lg \frac{(z_2)_{T_2}}{(z_2)_{T_1}}. \qquad (3)$$

Полученные величины ΔH помещены в столбце 7 табл. 7.

Из найденных величин ΔH и ΔF были вычислены ΔS (табл. 7, столбец 8) по формуле:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta F}{T}. \qquad (4)$$

Итак, опыты со спиртами с одинаковым числом атомов углерода в молекуле показали, что активность и избирательность действия зависят от строения спирта — от положения гидроксильной группы в молекуле и от наличия этиленовой связи. Наличие этиленовой связи в молекуле спирта оказывает наиболее сильное влияние на скорость реакции дегидрогенизации. Скорость дегидрогенизации аллилового спирта гораздо меньше, чем н.пропилового спирта. Вторичный спирт дегидрируется легче, чем первичные спирты. Расчеты констант скоростей реакций на основе полученных здесь данных будут сделаны в следующем сообщении.

ВЫВОДЫ

1. Получены данные по кинетике дегидрогенизации этилового, н. пропилового, аллилового и изопропилового спиртов на окисном катализаторе.

2. Найдено, что катализатор действует селективно и проводит дегидрогенизацию спиртов в альдегиды (кетоны). Реакции дегидратации почти не происходит.

3. Показано, что в исследованном интервале температур относительные адсорбционные коэффициенты альдегидов (и ацетона) зависят от температуры и с увеличением температур уменьшаются. Адсорбционный коэффициент водорода практически равен нулю.

4. Определены изменения свободной энергии, теплосодержания и энтропии при адсорбционном вытеснении с каталитически активной поверхности.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
23.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Х. Борк и А. А. Баландин, Z. Phys. Chem. **33**, В. 54 (1936).
2. W. G. Palmer, Proc. Roy. Soc. (London) **98 A**, 13, (1920).
3. А. А. Баландин, О. К. Богданова и А. П. Щеглова, Изв. АН СССР, ОХН **1955**, 723.
4. Справочник химика, т. 2, МЛ, 1951.
5. Beilstein, Handb. d. org. Chem., B. I.
6. А. Н. Гуляева, В. Ф. Поликарпова и З. К. Ремиз, Анализ продуктов производства дивинила, Госхимиздат, 1950.
7. F. G. Messinger, J. Am. Chem. Soc. **42**, 39 (1920).
8. А. А. Баландин, О. К. Богданова и А. П. Щеглова, Изв. АН СССР, ОХН **1946**, 497.
9. А. А. Баландин, ДАН **63**, 33 (1948); **93**, 55 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 7

О. К. БОГДАНОВА, А. А. БАЛАНДИН и А. П. ЩЕГЛОВА

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ СПИРТОВ НА КИНЕТИКУ ИХ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ

СООБЩЕНИЕ 2. СПИРТЫ C_4-C_8

В предыдущем сообщении [1] были приведены данные по изучению кинетики дегидрогенизации этилового, н. пропилового, аллилового и изопропилового спиртов на окисном катализаторе. В настоящей работе исследована кинетика дегидрогенизации н. бутилового, изоамилового и β-фенилэтилового спиртов, а также обсуждены результаты первой серии опытов, проводившейся со спиртами C_2 и C_3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При изучении кинетики дегидрогенизации указанных спиртов мы пользовались той же методикой, как и в предыдущей работе. Опыты проводились на том же окисном катализаторе. Скорость реакции определялась по объему выделившегося водорода. Катализат анализировался на содержание альдегида. Наблюдалось близкое соответствие между количествами выделившегося водорода и образовавшегося альдегида. Альдегиды, нужные для опытов по определению относительных адсорбционных коэффициентов продуктов реакции, выделялись, как и ранее, из полученных катализатов при помощи дистилляции, сушились сульфатом натрия и перегонялись. В табл. 1 приведены константы исследуемых спиртов и соответствующих альдегидов вместе с литературными данными.

Таблица 1

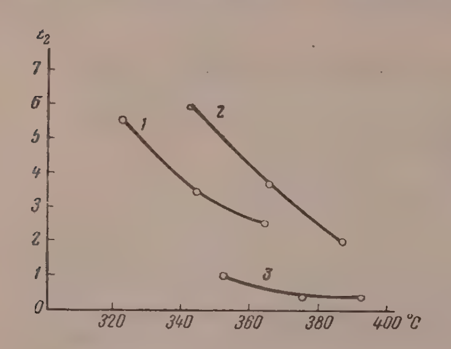
Константы исследуемых спиртов и альдегидов

Наименование вещества	Исходное вещество			Литературные данные [2,3]		
	т. кип. в °С	d_4^{20}	n_D^{20}	т. кип. в °С	d_4^{20}	n_D^{20}
н. Бутиловый спирт	117—117,5	0,8098	1,3992	117,5	0,810	1,3992
Изоамиловый спирт	129—129,5	0,8126	1,4082	128,5—9,5	0,816	1,4087 (25°)
β-Фенилэтиловый спирт	110,2 (16 *мм*)	1,02225	1,5330	104—105 (14 *мм*)	1,023 (15°)	1,52673
Масляный альдегид	74,7	0,8168	1,3844	74—75	0,817	1,38433
Изовалериановый альдегид	91—93	0,8057	—	90—92	0,8068 (20°)	—
Фенилацетальдегид	92—93 (22 *мм*)	—	1,5320	85—86 (10 *мм*)	1,0252	1,53191

Опыты с н.бутиловым спиртом. Опыты проводились при температурах от 320 до 386° со скоростью пропускания бутилового спирта (v) 1,05 и

0,8 *мл* в 5 *мин*. Степень превращения спирта в альдегид составляет 13,6—51,7% от теорет. (табл. 2). Концентрация водорода в собранном газе достигает 99%, а концентрация непредельных углеводородов не превышает 0,2—0,4%.

Для определения относительных адсорбционных коэффициентов масляного альдегида были исследованы скорости дегидрогенизации бинарных смесей н. бутиловый спирт—масляный альдегид, содержащие 75 и 50% спирта. Опыты проводились при температурах 322, 344 и 366° и $v = 1,05$ *мл* в 5 *мин*. Как и в случае спиртов C_2 и C_3, относительный адсорбционный коэффициент масляного альдегида с увеличением температуры падает от 5,7 при 322° до 2,7 при 366° (табл. 5, фиг. 1).



Фиг. 1. Зависимость относительных адсорбционных коэффициентов (z_2) от температуры: *1* — масляный альдегид; *2* — изовалериановый альдегид; *3* — фенилацетальдегид

Опыты с изоамиловым спиртом. Опыты проводились в интервале температур от 324 до 410° и $v = 1,05$ *мл* в 5 *мин*. Степень дегидрогенизации изоамилового спирта в альдегид в исследованном интервале температур составляет 16—73% от теорет. Концентрация водорода в газе составляет 99—99,2% при 0,2—0,4% непредельных. При 410° концентрация непредельных углеводородов в газе увеличивается до 0,8% (табл. 3). Измерения скоростей дегидрогенизации бинарных смесей спирт — альдегид (75 и 50% спирта) проводились при температурах 342, 365 и 387° и $v = 1,05$ *мл* в 5 *мин*. Было найдено, что величина относительного адсорбционного коэффициента альдегида зависит от температуры и с увеличением температуры падает от 6,06 при 342° до 2,12 при 387° (табл. 5, фиг. 1).

Таблица 2

Дегидрогенизация н.бутилового спирта

№ опыта	Температура в °C	H_2 (н. т. д.) в 5 *мин*	Степень дегидрогенизации от теорет. по водороду в %	Анализ газа в объемн. %: CO_2	непред. углеводороды	H_2
$v = 1,05$ *мл* в 5 *мин*; теорет. количество H_2 из 1,05 *мл* спирта = 257 *мл*						
12	320	35	13,6	0,8	0,2	99,0
11	341	52	20,2	0,8	0,2	99,0
10	363	83	32,3	1,0	0,4	98,6
9	386	133	51,7	0,8	0,2	99,0
$v = 0,8$ *мл* в 5 *мин*; теорет. колич. H_2 из 0,8 *мл* спирта = 196 *мл*						
4	322	32	16,3	0,6	0,2	99,2
2	366	78	39,8	1,0	0,3	98,7

Опыты с β-фенилэтиловым спиртом. Измерения производились в интервале температур 349—392° и $v = 1,4$ и 1,17 *мл* в 5 *мин*. Степень превращения β-фенилэтилового спирта в этих условиях составляет 17,2—43,3% от теорет. (табл. 4). Непредельные углеводороды в газе отсутствуют, водорода содержится 97,2—95% и при 392° количество водорода снижается до 93,2%.

Величина относительного адсорбционного коэффициента фенилацетальдегида, измеренная по скорости дегидрогенизации бинарных смесей β-фе-

нилэтиловый спирт — альдегид, изменяется от 1,06 при 352° до 0,5 при 374° (табл. 5, фиг.1).

Подставляя найденные значения относительных адсорбционных коэффициентов альдегидов на каталитически активных центрах в те же формулы, что и в предыдущей работе [1], были найдены свободные энергии вытеснения спирта альдегидом с активной поверхности и вычислены из-

Таблица 3

Дегидрогенизация изоамилового спирта

($v = 1,05$ *мл* в 5 *мин*; теорет. колич. H_2 из 1,05 *мл* спирта = 218 *мл*)

№ опыта	Температура в °C	H_2 (н. т. д.) в 5 *мин*	Степень дегидрогенизации от теорет. по водороду в %	Анализ газа в объемн. %		
				CO_2	непред. углеводороды	H_2
2	324	35	16,0	0,6	0,2	99,2
1	342	54	24,8	0,6	0,4	99,0
3	365	78	35,8	0,4	0,4	99,2
4	387	112	51,4	0,4	0,4	99,2
5	410	161	73,8	0,4	0,4	99,2

Таблица 4

Дегидрогенизация β-фенилэтилового спирта

№ опыта	Температура в °C	H_2 (н. т. д.) в 5 *мин*	Степень дегидрогенизации от теорет. по водороду в %	Анализ газа в объемн. %		
				CO_2	непред. углеводороды	H_2
$v = 1,4$ *мл* 5 *мин*; теорет. колич. H_2 из 1,4 *мл* спирта = 263,7 *мл*						
14	349	45,5	17,2	2,8	0,0	97,2
17	366	68,0	25,8	4,2	0,0	95,8
18	372	76,2	28,8	4,4	0,0	95,6
15	374	79,8	30,8	5,0	0,0	95,0
16	392	114,4	43,3	6,8	0,0	93,2
$v = 1,17$ *мл* в 5 *мин*; теорет. колич. H_2 из 1,17 *мл* спирта = 220 *мл*						
20	360	46,0	23,6	3,8	0,0	96,2
4	395	96,6	43,5	7,8	0,0	92,2
21	395	98,1	43,9	8,0	0,0	92,0

Таблица 5

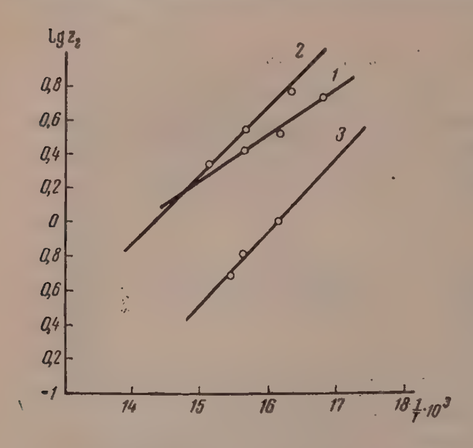
Термодинамические функции процесса вытеснения спирта альдегидом

Наименование альдегида	Температура в °C	Количество спирта в %		Среднее z_2	ΔF в *кал/мол*	ΔH в *ккал*	ΔS в *кал/мол град*
		75	50				
		z_2					
1	2	3	4	5	6	7	8
Масляный	322	5,48	5,70	5,6	—2030		—15,6
	344	3,0	4,0	3,5	—1530	—11,3	—15,8
	366	2,68	2,7	2,7	—1200		—15,7
Изовалериановый	342	6,06	—	6,06	—2195		—24,8
	365	3,5	4,0	3,75	—1660	—17,5	—24,8
	387	2,12	—	2,12	— 984,2		—25,0
Фенилацетальдегид	352	0,9	1,22	1,06	— 224,0		—43,8
	366	0,65	—	0,65	+ 545,4	—27,5	—43,9
	374	0,5	0,5	0,5	+ 842		—43,9

менения теплосодержания и энтропии. Полученные величины помещены в столбцах 6—8 табл. 5. На фиг. 2 изображена зависимость $\lg z_2$ от обратной температуры. Точки хорошо укладываются на прямые.

Для вычисления констант скорости реакции дегидрирования спиртов было применено общее кинетическое уравнение мономолекулярных каталитических реакций в проточной системе, выведенное одним из авторов [4] и основанное на уравнении:

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{[A_1]}{[A_1] + z_2 [A_2] + z_3 [A_3]}. \quad (1)$$

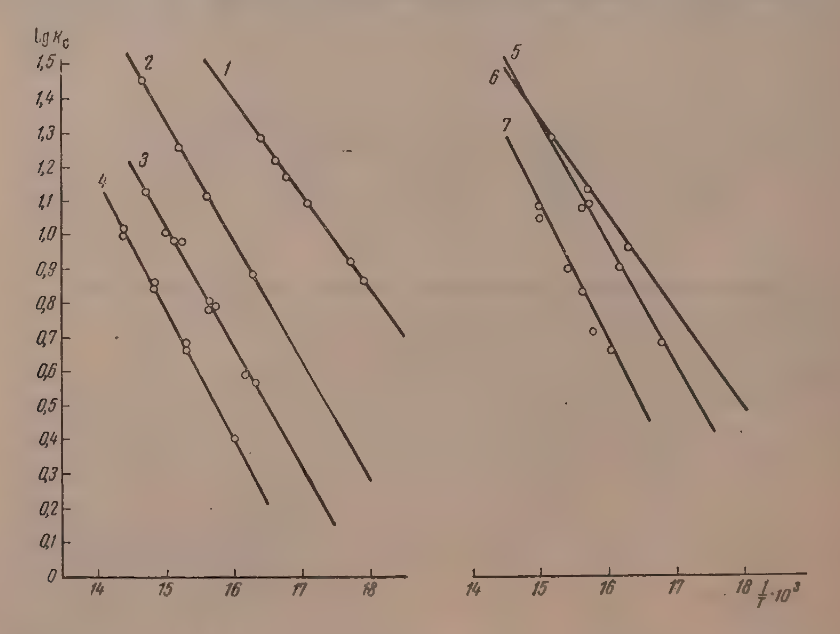


Фиг. 2. Зависимость $\lg z_2$ от обратной температуры: *1* — н.бутиловый спирт; *2* — изоамиловый спирт; *3* — β-фенилэтиловый спирт

Для случая дегидрогенизации спиртов, когда относительный адсорбционный коэффициент водорода $z_3 = 0$[1], уравнение приобретает следующий вид:

$$2{,}303 A_1 z_2 \lg \frac{A_1}{A_1 - m} - m(z_2 - 1) = k. \quad (2)$$

Константы скорости реакции дегидрогенизации спиртов, от этилового до фенилэтилового включительно, вычисленные из экспериментальных данных по уравнению [2], приведены в табл. 6. Очень существенно, что константы скорости, найденные по уравнению 2, для разных объемных скоростей при прочих равных условиях оказались очень близкими между собой. Это служит подтверждением правильности уравнения [2].



Фиг. 3. Зависимость $\lg k_c$ от обратной температуры: *1* — изопропиловый спирт; *2* — н.пропиловый спирт; *3* — этиловый спирт; *4* — аллиловый спирт; *5* — н. бутиловый спирт; *6* — изоамиловый спирт; *7* — β-фенилэтиловый спирт

Истинные энергии активации, найденные из констант скоростей для исследованных спиртов, приведены в табл. 6. Следует обратить внимание на то, что кажущиеся (т. е. найденные из скоростей реакции при малых процентах превращения) и истинные (т. е. найденные из констант скорости) энергии активации всех изученных спиртов лишь немного различа-

Таблица 6

Константы скорости и энергии активации реакции дегидрогенизации спиртов

Наименование спирта	Температура в °C	k_c на *мл*/кат.	ε в *кал*/*мол*	lg k_0
Этиловый	345 366 387	3,83 6,07 9,6	17 700	6,85
н.Пропиловый	342 368 386	7,56 12,9 18,1	15 600	6,43
Аллиловый	352 378 400	2,5 4,56 6,87	17 500	6,53
Изопропиловый	285 312 329	7,21 12,3 16,6	12 800	5,87
н.Бутиловый	322 344 364	4,82 8,02 11,9	16 300	6,68
Изоамиловый	342 365 387	9,65 13,55 18,9	12 900	5,57
β-Фенилэтиловый	349 366 374	4,6 6,84 7,9	18 000	6,99

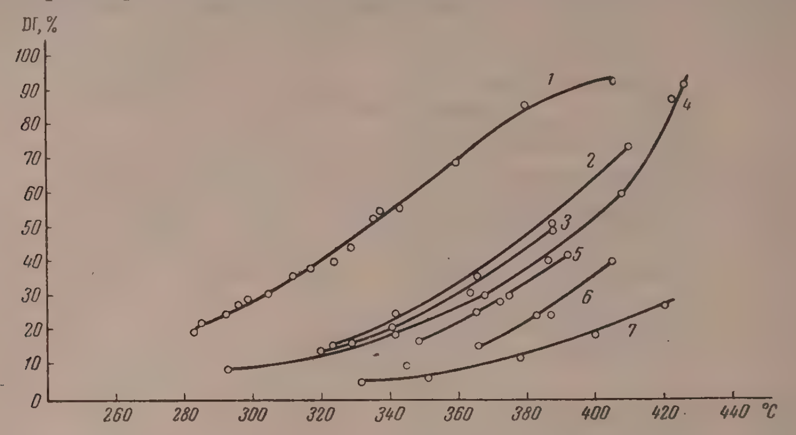
Таблица 7

Величины k_c и ΔF для различных спиртов при температуре 345°

Наименование спирта	Температура 345°			
	z_s	k_c на *мл*/кат.	ΔF в *кал*/*мол*	ΔS в *кал*/*мол град*
β-Фенилэтиловый	1,2	4,27	— 223,6	—43,9
Этиловый	2,3	3,83	—1020	—33,7
Аллиловый	5,1	2,09	—1899	—23,8
н.Пропиловый	3,4	8,8	—1501	—15,7
н.Бутиловый	3,5	6,07	—1530	—15,8
Изоамиловый	5,75	10,0	—2148	—24,8
Изопропиловый	0,8	21,9	+ 273,7	—18,8

ются между собой, причем истинные ε всегда несколько больше кажущихся. На фиг. 3, построенной на основании данных табл. 6, по оси ординат отложены логарифмы констант скорости дегидрогенизации семи спиртов, а по оси абсцисс — обратная величина абсолютной температуры. Как видно из фиг. 3, спирты располагаются в определенном порядке, точки хорошо укладываются на прямые и, следовательно, уравнение Аррениуса выполняется. Константы скорости реакции дегидрогенизации спиртов возрастают от аллилового (наименьшая скорость дегидрогенизации) к изоамиловому спирту. Изопропиловый спирт в равных условиях дегид-

рируется со скоростью, значительно превосходящей все другие рассмотренные спирты. В табл. 7 для сравнения приведены экспериментальные и интерполированные данные для скоростей дегидрогенизации исследованных спиртов при одной температуре 345°.



Фиг. 4. Влияние температуры на скорость дегидрогенизации: *1* — изопропиловый спирт; *2* — изоамиловый спирт; *3* — н. бутиловый спирт; *4* — н. пропиловый спирт; *5* — β-фенилэтиловый спирт; *6* — этиловый спирт; *7* — аллиловый спирт

Зависимость степени дегидрогенизации спиртов от температуры изображена на фиг. 4, где по оси ординат отложены степень дегидрогенизации в процентах, а по оси абсцисс — температуры. Вычисление логарифма предэкспоненциальных членов уравнения Аррениуса (k_0) для всех спиртов приводит к результатам, приведенным в табл. 6.

Более подробное рассмотрение найденных кинетических характеристик будет дано отдельно.

ВЫВОДЫ

1. Исследована кинетика дегидрогенизации н. бутилового, изоамилового и β-фенилэтилового спиртов на окисном катализаторе.

2. Показано, что катализатор действует селективно, проводя дегидрогенизацию спиртов; реакция дегидратации почти совсем не проходит, на что указывает низкое содержание непредельных углеводородов в газе (0,2—0,4%).

3. Найдено, что относительные адсорбционные коэффициенты альдегидов изменяются с температурой и при увеличении температуры уменьшаются.

4. Определены изменения свободной энергии, теплосодержания и энтропии при адсорбционном вытеснении с каталитической поверхности.

5. Определены константы скорости реакции дегидрогенизации семи спиртов: аллилового, этилового, пропилового, н. бутилового, изоамилового, изопропилового и β-фенилэтилового и найдены истинные энергии активации.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
23.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. О. К. Богданова, А. А. Баландин и А. П. Щеглова, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 788.
2. Справочник химика, т. 2, МЛ, 1951.
3. Beilstein, Handb. d. org. Chem. т. 1 (1921).
4. А. А. Баландин. ЖОХ 12, 160 (1942).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 7

Р. И. МОШКИНА, А. Б. НАЛБАНДЯН, М. Б. НЕЙМАН и Г. И. ФЕКЛИСОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА ПРИ ПОМОЩИ МЕЧЕНЫХ АТОМОВ

СООБЩЕНИЕ 2. О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА

В предыдущей работе нами [1] было показано, что при термическом окислении метана, катализированном окислами азота, окись углерода, являющаяся основным конечным продуктом реакции, содержащим углерод, образуется главным образом из формальдегида при его окислении или распаде. Данная работа посвящена исследованию путей образования двуокиси углерода. Образуется ли двуокись из окиси углерода при ее дальнейшем окислении или же непосредственно из других промежуточных продуктов окисления метана — вопрос, имеющий принципиальное значение при построении схемы окисления метана при высоких температурах. Поставленная задача решалась при помощи кинетического метода применения меченых атомов [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа выполнена на струевой установке, схема которой приведена на фиг. 1. Для инициирования реакции и получения заметных количеств двуокиси углерода к реагирующей смеси 80% метана и 20% кислорода было примешано 0,7% окиси азота. Следует отметить, что в отсутствие окислов азота и при временах контакта ~7 *сек* некатализированная реакция ниже 650° вовсе не идет.

Для исследований был использован метан из баллона, тщательно очищенный от следов двуокиси углерода. Меченная радиоактивным углеродом окись углерода, а также окислы азота предварительно освобождались от следов углекислоты и хранились в газометрах над насыщенным раствором поваренной соли. Количество газов, подаваемых в реактор, контролировалось реометрами. Отходящие из реактора газы после поглощения формальдегида и метилового спирта в скруббере, заполненном стеклянной насадкой, омываемой насыщенным водным раствором поваренной соли, поступали в газометры и анализировались на содержание окиси и двуокиси углерода.

Необходимая для работы меченная радиоактивным углеродом окись углерода была получена на специальной циркуляционной установке по реакции:

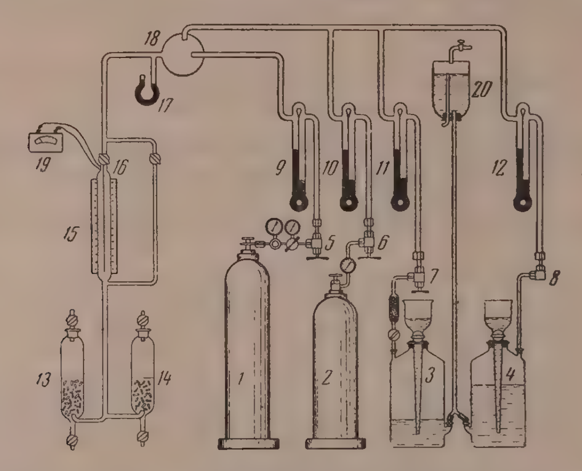
$$C^{14}O_2 + Zn = ZnO + C^{14}O.$$

Цинковая пыль наносилась на асбест, реакция проводилась при температуре ~ 400° [3]. Циркуляция газа позволила повысить выход меченой окиси углерода до 98% от исходного $C^{14}O_2$. Для очистки $C^{14}O$ от остатков $C^{14}O_2$ было применено изотопное разбавление углекислым газом с последующим вымораживанием всей углекислоты жидким азотом.

Количество окиси и двуокиси углерода в продуктах окисления метана определялось на аппарате Орса, а также весовым методом — путем пе-

ревода этих газов в $BaCO_3$. Из полученных таким образом осадков готовились образцы для определения удельных активностей α_{CO} и α_{CO_2}. Активности измерялись на торцовом счетчике.

Нами были поставлены специальные опыты по выяснению возможности обмена между окисью и двуокисью углерода в условиях проведения ос-



Фиг. 1. Схема экспериментальной установки: *1*, *2* — баллоны с кислородом и метаном; *3* — газометр с окислами азота; *4* — газометр с меченой окисью углерода; *5—8* — вентили; *9—12* — реометры

новных опытов. В отличие от кинетических опытов в этих исследованиях кислород был заменен равным количеством метана, и опыты по обмену проводились при более высокой температуре 645°. Время контакта в этих опытах было равно 4 *сек*. Содержание $C^{14}O$ и CO_2 в смеси составляло 0,3 и 0,8% соответственно. Удельная активность исходной окиси углерода в этих опытах была равна 1,16μ Cu/*мМ*. Определение удельных активностей газов, отходящих из реактора, показало, что обмена между меченой окисью углерода и углекислым газом в этих условиях нет. Удельная активность CO_2 после реактора оказалась равной нулю, а окиси углерода 1,14μ Cu/*мМ*.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Добавляя меченую окись углерода в текущую реакцию окисления метана, конечными продуктами которого являются CO, CO_2 и H_2O, следует ожидать в случае, если часть двуокиси углерода образуется непосредственно из окиси углерода со скоростью w_1, а часть из других продуктов со скоростью w_2, что удельные активности α_{CO} и α_{CO_2} будут со временем изменяться по законам:

$$\frac{d\alpha_{CO}}{dt} = -\frac{\alpha_{CO}\cdot w}{[CO]}. \qquad (1)$$

$$\frac{d\alpha_{CO_2}}{dt} = \frac{\left(\alpha_{CO} - \alpha_{CO_2}\cdot\frac{w_1+w_2}{w_1}\right)\cdot w_1}{[CO_2]}. \qquad (2)$$

Рассмотрим более подробно уравнение (2). Для того чтобы представить себе качественную картину изменения удельной активности двуокиси углерода, остановимся на следующих крайних случаях:

а) Пусть двуокись углерода образуется преимущественно из окиси углерода, т. е. $w_1 > w_2$. В этом случае для скорости изменения α_{CO_2} будем иметь:

$$\frac{d\alpha_{CO_2}}{dt} = \frac{(\alpha_{CO} - \alpha_{CO_2})\, w_1}{[CO_2]}, \qquad (3)$$

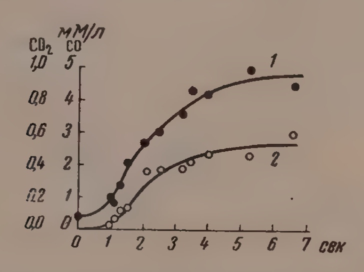
поскольку

$$\frac{d\alpha_{CO_2}}{dt} < 0, \quad \text{то } \alpha_{CO_2} > \alpha_{CO}$$

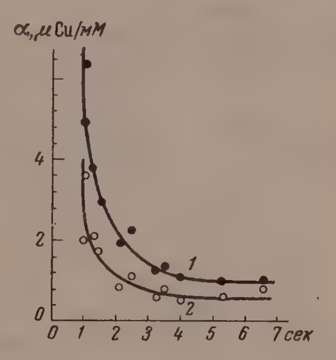
Это означает, что в случае последовательности реакций $HCHO \rightarrow CO \rightarrow CO_2$ в каждый данный момент времени (за исключением $t = 0$) удельная активность двуокиси углерода должна быть выше удельной активности окиси углерода, что вполне понятно и естественно. В самом деле, в каждый момент времени удельная активность двуокиси углерода является усредненной суммой удельных активностей окиси углерода за время, предшествующее данному моменту времени.

б) Если окись углерода образуется преимущественно не из двуокиси углерода, а из других продуктов, то $w_2 \gg w_1$. В предельном случае, когда $w_1 = 0$, удельная активность $\alpha_{CO_2} = 0$. В том случае, когда w_1 мало по сравнению с w_2, удельная активность $\alpha_{CO_2} < \alpha_{CO}$.

Экспериментальные кривые по кинетике накопления окиси и двуокиси углерода, полученные при окислении метана в присутствии 0,9% меченой окиси углерода при температуре 575°, приведены на фиг. 2. Как видно из фиг. 2, при исследованных временах контакта (1—7 *сек*) выход этих продуктов растет. Кривые изменения удельных активностей окиси углерода (*1*) и двуокиси углерода (*2*) в зависимости от времени контакта приведены на фиг. 3. Как и следовало ожидать, удельные активности этих веществ быстро уменьшаются со временем. Кривая изменения удельной активности окиси углерода α_{CO} во всех случаях лежит значительно выше кривой удельной активности двуокиси углерода α_{CO_2}. Согласно рассмотренному выше случаю (б), такое расположение кривых изменения удельных активностей указывает на то, что значительная часть двуокиси углерода образуется, минуя окись углерода. Для определения доли CO_2,



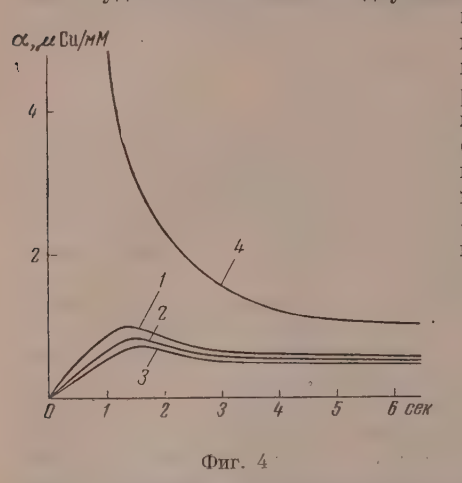
Фиг. 2. Кинетика накопления: *1* — окиси углерода; *2* — двуокиси углерода



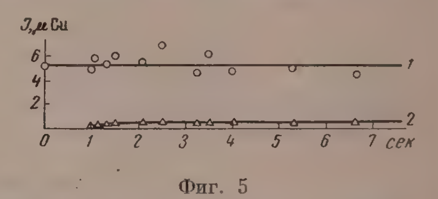
Фиг. 3. Изменение удельных активностей: *1* — окиси углерода; *2* — двуокиси углерода

получающейся из CO, можно проводить опыты со смесями, заранее содержащими известное количество двуокиси углерода. Такой прием, как было показано в предыдущей работе, позволяет по пересечению максимума кривой изменения α_{CO_2} с кривой изменения α_{CO} решить вопрос о механизме образования окиси углерода. Однако, как нетрудно видеть, кривую изменения α_{CO_2} можно получить путем пересчета имеющихся данных по изменению α_{CO_2} со временем, не проводя опытов с добавкой CO_2 к исходной смеси.

Для этого достаточно заранее задаться предположением, что исходная смесь содержит то или иное количество двуокиси углерода, и вычислить по имеющимся экспериментальным данным α_{CO_2} новые удельные активности α'_{CO_2} в зависимости от времени. На фиг. 4 изображены кривые изменения удельной активности двуокиси углерода (*1*, *2* и *3*), пересчитанные по кривой α_{CO_2} в предположении, что исходная смесь содержит 0,1; 0,15 и 0,2 *мМ/л* CO_2. Кривые имеют характерный максимум, однако в точках максимума удельная активность окиси углерода (кривая *4*) больше α'_{CO_2} примерно в 4 раза. Это означает, что при временах контакта 1,25—1,6 *сек* ~75% двуокиси углерода образуется, минуя стадию окиси углерода. Что из



Фиг. 4

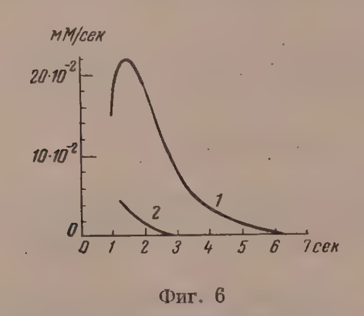


Фиг. 5

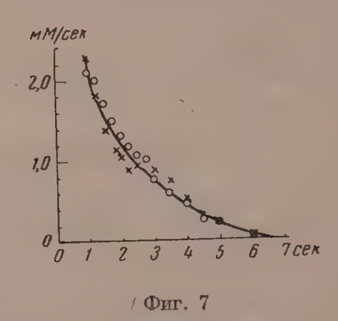
Фиг. 4. Рассчитанные кривые удельной активности двуокиси углерода при реакции окисления метана с добавками CO_2 в количествах: *1*—0,1 *мМ/л*; *2*—0,15 *мМ/л*; *3*—0,2 *мМ/л*; *4* — удельная активность $C^{14}O$

Фиг. 5. Общая активность: *1* — окиси углерода; *2* — двуокиси углерода

всей окиси углерода лишь незначительная доля окисляется в CO_2, видно также из баланса активности. На фиг. 5 приведены кривые изменения общей активности для CO (кривая *1*) и CO_2 (кривая *2*) со временем. В пределах ошибки опытов, связанной главным образом с подачей меченой $C^{14}O$ в реагирующую смесь, общая активность окиси углерода $J_{CO} =$



Фиг. 6



Фиг. 7

Фиг. 6. Скорость образования двуокиси углерода из окиси углерода (кривая *2*) и скорость накопления двуокиси углерода (кривая *1*)

Фиг. 7. Скорость накопления окиси углерода (— x — x) и скорость ее образования (о — о —).

$= \alpha_{CO} \cdot [CO]$ остается практически постоянной и равной 5,2 μ Cu. Общая активность двуокиси углерода $J_{CO_2} = \alpha_{CO_2} [CO_2]$ сначала растет со временем, а затем не изменяется; ее значение доходит до 0,26μ Cu, т. е. остается намного ниже J_{CO}. К тому же результату приходим, сравнивая скорости

образования CO и CO_2 расходования CO. Скорость образования CO_2 из CO можно вычислить по формуле:

$$w_1 = \frac{1}{\alpha_{CO}} \cdot \frac{dJ_{CO_2}}{dt}. \qquad (4)$$

Общая скорость образования двуокиси углерода $w = w_1 + w_2$ находилась графическим дифференцированием кинетической кривой накопления CO_2 (см. фиг. 2). Результаты расчетов приведены на фиг. 6. Кривая *2* на этом рисунке представляет скорость образования CO_2 из CO, кривая *1* — общую скорость образования CO_2. Из фиг. 6 видно, что скорость образования CO_2 из CO сравнительно невелика. Рассмотрим, наконец, скорости образования и накопления окиси углерода. Скорость образования CO можно вычислить по уравнению (1), а скорость ее накопления — по кинетической кривой *1* (фиг. 2). Результаты вычислений приведены на фиг. 7 (о — скорости образования CO; × — скорости ее накопления). Точки расположены около усредненной кривой. Это означает, что CO расходуется медленно и, следовательно, основная масса двуокиси углерода образуется из других промежуточных продуктов.

Вопрос о предшественниках CO_2 пока что остается открытым. Образуется ли углекислота непосредственно из формальдегида по схеме

$$\dot{O}H + HCHO \rightarrow H\dot{C}O + H_2O$$

$$H\dot{C}O + O_2 \rightarrow HC\begin{cases} =O \rightarrow CO_2 + \dot{O}H \\ -O-O^{\cdot} \searrow CO + HO\dot{O} \end{cases}$$

или же она образуется из муравьиной кислоты при ее окислении или распаде, пока что неясно. Этот вопрос будет служить предметом дальнейших исследований.

ВЫВОДЫ

1. Кинетическим методом показано, что окись углерода не является единственным предшественником CO_2 при окислении метана.

2. Сравнение скоростей накопления CO_2 со скоростью ее образования из CO показывает, что лишь ~ 25% CO_2 образуется путем окисления CO.

3. Используя восстановление $C^{14}O_2$ металлическим цинком, получен $C^{14}O$ высокой активности с выходом 98%.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
9.VIII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Антонова, В. А. Кузьмин, Р. И. Мошкина, А. Б. Налбандян, М. Б. Нейман и Г. И. Феклисов. Изв. АН СССР, ОХН 1955, 789.
2. М. Б. Нейман. Химическая наука и промышленность, № 1, 1 (1956).
3. Техническая энциклопедия 25, 731, 1934.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1957, № 7

Н. Н. СОКОЛОВ и К. А. АНДРИАНОВ

СИНТЕЗ АЛКИЛХЛОРСИЛОКСАНОВ МЕТОДОМ ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

В предыдущих работах нами были описаны новые реакции образования полиорганосилоксанов, основанные на взаимодействии функциональных групп кремнеорганических мономеров [1, 2]. Было найдено, что алкил-(арил) ацетоксисиланы, алкил-(арил) хлорсиланы и алкил-(арил) алкоксисиланы вступают в присутствии катализаторов в реакцию друг с другом с образованием полиорганосилоксанов. Представляет интерес использовать эти реакции для синтеза низкомолекулярных кремнеорганических соединений, особенно таких, которые трудно получаются другими способами.

В данной работе была изучена реакция конденсации диметилдихлорсилана, метилдихлорсилана, диэтилдихлорсилана и этилдихлорсилана с диметилэтоксихлорсиланом. Катализатором реакции служило безводное хлорное железо в количестве 0,5% от веса реакционной смеси. Опыты показали, что при конденсации диэтилдихлорсилана и диметилдихлорсилана с диметилэтоксихлорсиланом реакция проходит по схеме ступенчатой конденсации:

$$1)\quad Cl\overset{R}{\underset{R}{Si}}Cl + C_2H_5O\overset{R_1}{\underset{R_1}{Si}}Cl \rightarrow Cl\overset{R}{\underset{R}{Si}}-O-\overset{R_1}{\underset{R_1}{Si}}Cl + C_2H_5Cl$$

$$2)\quad Cl\overset{R}{\underset{R}{Si}}-O-\overset{R_1}{\underset{R_1}{Si}}Cl + C_2H_5O\overset{R_1}{\underset{R_1}{Si}}Cl \rightarrow Cl\overset{R}{\underset{R}{Si}}-O-\overset{R_1}{\underset{R_1}{Si}}-O-\overset{R_1}{\underset{R_1}{Si}}Cl + C_2H_5Cl \text{ и т. д.}$$

При конденсации метилдихлорсилана и этилдихлорсилана с диметилэтоксихлорсиланом, кроме этой основной реакции, имеют место также реакции диспропорционирования, приводящие к осложнению основной реакции. При конденсации 1 *мол* диметилдихлорсилана с 1 *мол* диметилэтоксихлорсилана выделены три линейных метилхлорсилоксана (табл. 1, выход дан от общего количества взятых хлоридов) и 22% от взятого в реакцию диметилдихлорсилана.

В продуктах конденсации не обнаружено ни исходного диметилэтоксихлорсилана, ни каких-либо циклических соединений. В кубовом остатке, по данным анализа, содержится смесь пента- и гексасилоксанов этого ряда.

Такие же вещества и примерно в таких же соотношениях выделены [3] в результате гидролиза диметилдихлорсилана недостатком воды в среде этилового эфира. Это показывает, что конденсация диметилдихлорсилана и диметилэтоксихлорсилана приводит к получению линейных диметилхлорсилоксанов в основном с 2—4 атомами кремния в моле-

Таблица 1

Наименование вещества	Формула вещества	Т. кип. в °С (738 *мм*)	Выход в %	Литературные данные [3]	
				т. кип. в °С (760 *мм*)	выход в %
Тетраметил-1,3-хлордисилоксан	$ClSi(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2Cl$	135,5	27,5	138	28
Гексаметил-1,5-хлортрисилоксан	$ClSi(CH_3)_2-[O-Si(CH_3)_2-]_2Cl$	178,0	16,0	184	24
Октаметил-1,7-хлортетрасилоксан	$ClSi(CH_3)_2-[O-Si(CH_3)_2-]_3Cl$	216,0	10,0	222	15
Остаток	—	—	9,0	—	2

куле, причем процесс идет по указанной выше схеме ступенчатой реакции.

При конденсации диэтилдихлорсилана и диметилэтоксихлорсилана в молярном соотношении 1:1 оказалось, что первый на $^2/_3$ не вступает в реакцию, в то время как второй вступает целиком; в результате образуются алкилхлорсилоксаны преимущественно с 4—5 атомами кремния в молекуле. Поэтому для выделения начальных продуктов конденсации количество диэтилдихлорсилана было увеличено до 2 *мол*. В результате были получены новые соединения (табл. 2) и установлено, что реакция проходит, так же как в предыдущем случае, по типу ступенчатой конденсации, с образованием алкилхлорсилоксанов с числом атомов кремния в молекуле от 2 до 5.

При конденсации 2 *мол* метилдихлорсилана с 1 *мол* диметилэтоксихлорсилана были выделены новые соединения, свойства которых даны в табл. 3.

При изучении реакции конденсации метилдихлорсилана с диметилэтоксихлорсиланом в продуктах реакции обнаружено 19,8% (от веса реакционной смеси) диметилдихлорсилана, которго не было в начальной реак-

Таблица 2

Наименование вещества	Формула вещества	Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	Т. пл.* в °С	d_{20}^{20}	Выход в %
1,1-Этил-3,3-метилдихлордисилоксан	$ClSi(C_2H_5)_2-O-Si(CH_3)_2Cl$	77 (18)	—107	1,0299	14,0
1,1-Этил-3,3,5,5-метилдихлортрисилоксан	$ClSi(C_2H_5)_2-[O-Si(CH_3)_2-]_2Cl$	106 (18)	—103	1,0197	13,7
1,1-Этил-3,3,5,5,7,7-метилдихлортетрасилоксан	$ClSi(C_2H_5)_2-[O-Si(CH_3)_2-]_3Cl$	130—133 (18)	—95	1,0158	5,0

* Температуры плавления даны с точностью ± 2°.

Таблица 3

Наименование вещества	Формула вещества	Т. кип. в °С (747 *мм*)	Т. пл. в °С	d_{20}^{20}	Выход в %
1,3-Метил-1,3-хлордисилоксан	$ClSi(CH_3)(H)-O-Si(CH_3)(H)Cl$	103	—128	1,0835	18,3
1,1,3-Метил-1,3-хлордисилоксан	$ClSi(CH_3)_2-O-Si(CH_3)(H)Cl$	120	—120	1,0609	10,0
1,3,5-Метил-1,5-хлортрисилоксан	$ClSi(CH_3)(H)-[O-Si(CH_3)(H)-]_2Cl$	148	—112	1,0585	6,4
1,1,3,5-Метил-1,5-хлортрисилоксан	$ClSi(CH_3)_2-[O-Si(CH_3)(H)-]_2Cl$	159	—111	1,0515	2,2

ционной смеси, а также три соединения, содержащие группировки $-Si(CH_3)(H)-O-Si(CH_3)(H)-$. Образование таких соединений объясняется тем, что алкилгалоидсиланы, содержащие водород у атома кремния, при действии хлорного железа легко диспропорционируются по схеме:

$$CH_3SiHCl_2 + (CH_3)_2SiOC_2H_5Cl \rightarrow CH_3SiHCl(OC_2H_5) + (CH_3)_2SiCl_2.$$

Образующийся чрезвычайно реакционноспособный метилэтоксихлор-

Таблица 4

Наименование вещества	Формула вещества	Т. кип. в °С (*р* в *мм* рт. ст.)	Т. пл. в °С	d_{20}^{20}	Выход в %
1,1-Метил-3-этил-1,3-хлордисилоксан	$ClSi(CH_3)_2-O-Si(C_2H_5)(H)Cl$	74 (70)	—110	1,0519	7,7
1,3-Этил-1,3-хлордисилоксан	$ClSi(C_2H_5)(H)-O-Si(C_2H_5)(H)Cl$	81—82 (70)	—128	1,0609	8,1
1,1-Метил-3,5-этил-1,5-хлортрисилоксан	$ClSi(CH_3)_2-[O-Si(C_2H_5)(H)]_2Cl$	81,5—82 (12)	—108	1,0355	8,8
1,3,5-Этил-1,5-хлортрисилоксан	$ClSi(C_2)(H)-[O-Si(C_2H_5)(H)]_2Cl$	89—90 (12)	—111	1,0453	3,3

силан (выделить его из продуктов нам не удалось) немедленно вступает в реакцию конденсации с исходным метилдихлорсиланом:

$$\underset{\displaystyle OC_2H_5}{CH_3SiHCl} + CH_3SiHCl_2 \rightarrow \underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle CH_3}{ClSi}} - O - \underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle CH_3}{SiCl}} + C_2H_5Cl.$$

Эта побочная реакция приводит к получению указанных соединений.

Реакция диспропорционирования с образованием этилэтоксихлорсилана, наряду с основной реакцией конденсации, наблюдается и при конденсации этилдихлорсилана с диметилэтоксихлорсиланом. Это подтверждается полученными новыми соединениями, свойства которых приведены в табл. 4.

Далее была изучена реакция хлорирования синтезированных алкилхлорсилоксанов, имеющих водород у атома кремния; оказалось, что этот водород легко замещается хлором. Полученные соединения и их свойства даны в табл. 5.

Таблица 5

Наименование вещества	Формула вещества	Т. кип. в °С (*р* в *мм* рт. ст.)	Т. пл. в °С	d_{20}^{20}	Выход в %
1,3-Метилтетрахлордисилоксан	$\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle CH_3}{ClSi}} - O - \underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle CH_3}{SiCl}}$.	141 (750)	—22	1,3021	88
1,1,3-Метилтрихлордисилоксан	$\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{ClSi}} - O - \underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle CH_3}{SiCi}}$	151 (750)	—29	1,1803	82
1,1-Метил-3-этилтрихлордисилоксан	$\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{ClSi}} - O - \underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle C_2H_5}{SiCl}}$	58 (7)	—85	1,2233	73
1,3-Этилтетрахлордисилоксан	$\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle C_2H_5}{ClSi}} - O - \underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle C_2H_5}{SiCl}}$	94 (8)	—60	1,4009	66
1,1-Метил-3,5-этилтетрахлортрисилоксан	$\underset{\displaystyle CH_2}{\overset{\displaystyle CH_3}{ClSi}} - \left[O - \underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle C_2H_5}{Si}} - \right] Cl$;	110 (7)	—58	1,3290	75
1,3,5-Этилпентахлортрисилоксан	$\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle C_2H}{ClSi}} - \left[O - \underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle C_2H_5}{Si}} - \right]_2 Cl$	110 (3)	—36	1,4626	80

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение диметилэтоксихлорсилана. В колбу с герметическим затвором, мешалкой, термометром и делительной воронкой поместили 360 *г* (2,8 *мол*) диметилдихлорсилана с 55,30% Cl (вычислено 54,98% Cl) и из делительной воронки прилили 128 *г* (2,8 *мол*) этилового спирта. После прогревания до 80° реакционную смесь разогнали на ректификационной колонке в 17 теоретических тарелок. Выделено 252 *г* (65,5% от теорет.) $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)Cl$ с т. кип. 94—95° (745 *мм*), 25,60% Cl (вычислено 25,62% Cl), 32,40% OC_2H_5 (вычислено 32,50% OC_2H_5).

Получение алкилхлорсилоксанов. Исходными реагентами были: $(C_2H_5)_2SiCl_2$, 45,19% Cl (вычислено 45,16% Cl); $(CH_3)_2SiCl_2$, 55,30% Cl (вычислено 54,98% Cl), CH_3SiHCl_2 61,70% Cl (вычислено 61,66% Cl);

Таблица 6

Наименование вещества	Мол. вес		% Cl		% C		% H		% Si		% H (— Si)	
	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
1,3-Метил-1,3-хлордисилоксан	177	175	40,68	40,50	13,72	13,71	4,55	4,57	32,55	32,09	1,15	1,14
1,1,3-Метил-1,3-хлордисилоксан	189	189	37,95	37,60	—	—	—	—	29,91	29,70	0,54	0,53
1,3,5-Метил-1,5-хлортрисилоксан	230	234	29,84	29,80	15,12	15,30	5,64	5,13	35,83	35,85	1,20	1,23
1,1,3,5-Метил-1,5-хлортрисилоксан	247	249	28,40	28,58	—	—	—	—	34,11	33,84	0,80	0,80
1,1-Этил-3,3-метилдихлордисилоксан	238	231	29,60	30,75	29,84	31,19	7,39	6,94	25,00	24,23	—	—
1,1-Этил-3,3,5,5-метилдихлортрисилоксан	299	305	23,40	23,29	31,81	31,49	7,15	7,21	27,76	27,52	—	—
1,1-Этил-3,3,5,5,7,7-метилдихлортетрасилоксан	371	379	19,02	18,73	30,98	31,68	6,77	7,39	29,77	29,51	—	—
1,1-Метил-3-этил-1,3-хлордисилоксан	197	203	35,45	35,00	24,62	23,63	5,95	5,92	27,30	27,60	0,48	0,49
1,3-Этил-1,3-хлордисилоксан	201	203	35,00	35,00	—	—	—	—	27,49	27,60	1,10	0,98
1,1-Метил-3,5-этил-1,5-хлортрисилоксан	268	277	25,75	25,62	25,71	26,01	6,64	6,50	29,55	30,32	0,75	0,72
1,3,5-Этил-1,5-хлортрисилоксан	276	277	25,56	25,62	25,83	26,01	6,40	6,50	30,88	30,32	1,06	1,08

$C_2H_5SiHCl_2$, 54,91% Cl (вычислено 54,96% Cl). Реакции проводили по одинаковой методике, в той же аппаратуре, как и для получения диметилэтоксихлорсилана, загружая одновременно реагенты и 0,5% $FeCl_3$. После окончания реакции реакционную смесь фильтровали для отделения от $FeCl_3$ и быстро перегоняли из колбы Вюрца под вакуумом. Дистиллат ректифицировали на колонке в 10 или 17 теоретических тарелок.

Конденсация диметилдихлорсилана (1 *мол*, 129 *г*) и диметилэтоксихлорсилана (1 *мол*, 138,5 *г*) проведена при 50—60°. Получено 200 *г* продуктов конденсации, которые были подвергнуты ректификационной перегонке (выходы указаны в табл. 1), и 51 *г* хлористого этила. Кубовый остаток имел 14,69% Cl и содержал, очевидно, смесь пента- (вычислено 16,67% Cl) и гексасилоксанов (вычислено 14,23% Cl) этого ряда. Конденсация диэтилдихлорсилана с диметилэтоксихлорсиланом проведена в молярном отношении 2:1 при 73—79°. Продукты конденсации от 2 опытов в количестве 398 *г* подвергнуты ректификации (выходы в табл. 2).

Конденсация метилдихлорсилана с диметилэтоксихлорсиланом проведена в молярном отношении 2:1 при 48—50°. Продукты конденсации от 5 опытов в количестве 1340 *г* ректифицированы (выходы в табл. 3). Конденсация этилдихлорсилана с диметилэтоксихлорсиланом проведена в молярном отношении 2:1 при 58—60°. Получено от 2 опытов и ректифицировано 677 *г* продуктов конденсации (выходы в табл. 4).

Хлорирование алкилхлорсилоксанов проведено по ранее описанной методике [4] в стеклянном аппарате, охлаждаемом водой, причем соединения, содержащие метильные радикалы, были предварительно разбавлены четыреххлористым углеродом в соотношении 1:1; соединения, имеющие этильные или этилметильные радикалы, подвергались хлорированию непосредственно.

Для хлорирования брали от 10 до 17 *г* вещества, температура реакции 11—38°, продолжительность от 50 *мин* до 2 *ч*. Продукты хлорирования были перегнаны. Выходы после перегонки даны в табл. 6.

1,3-Метилтетрахлордисилоксан: найдено Cl 58,56%, Si 23,41%, вычислено Cl 58,11%; Si 23,00%. 1, 1, 3-Метилтрихлордисилоксан: найдено Cl 46,51%; Si 24,89%; вычислено Cl 47,58%; Si 25,12%. 1,1-Метил-3-этилтрихлордисилоксан: найдено Cl 44,64%; Si 22,46%; вычислено Cl 44,88%; Si 23,58%. 1,3-Этилтетрахлордисилоксан: найдено Cl 52,01% вычислено 52,25%. 1,1-Метил-3,5-этилтетрахлортрисилоксан: найдено Cl 40,38%; вычислено 41,04%. 1, 3, 5-Этилпентахлортрисилоксан: найдено Cl 45,80%; вычислено 46,60%.

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция конденсации диметилэтоксихлорсилана с диметилдихлорсиланом, метилдихлорсиланом, диэтилдихлорсиланом и этилдихлорсиланом.

2. Найдено, что эта реакция идет по схеме ступенчатой конденсации и является удобным путем получения низкомолекулярных алкилхлорсилоксанов.

3. Выделены 11 новых промежуточных продуктов реакции конденсации — алкилхлорсиланов — и 6 продуктов их хлорирования.

Всесоюзный электротехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
25.IV.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Н. Н. Соколов и Е. Н. Хрусталева, ЖОХ 26, 1102 (1956).
2. К. А. Андрианов, Н. Н. Соколов и Т. Н. Ганина, ЖОХ 26, 1691 (1956).
3. W. Patnode, D. F. Wilcock, J. Am. Chem. Soc. 68, 358 (1946).
4. Н. Н. Соколов, К. А. Андрианов и С. М. Акимова, ЖОХ 26, 933 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 7

Б. М. МИХАЙЛОВ и В. А. ВАВЕР

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 17. О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АМИННЫХ КОМПЛЕКСОВ ЭФИРОВ ДИАРИЛБОРНЫХ КИСЛОТ И ЛИТИЙАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. СИНТЕЗ НЕСИММЕТРИЧНЫХ БОРТРИАРИЛОВ

В одном из предыдущих сообщений [1] нами было показано, что при действии литийарилов на эфиры диарилборных кислот образуются комплексные соединения типа $[Ar_2(Ar')B(OR)]Li$. Однако, при обработке таких комплексов сухим хлористым водородом нам удалось получить лишь исходные эфиры диарилборных кислот. Далее было найдено, что аммиак или пиридин разлагают несимметричные триарилалкоксиборениаты лития с вытеснением алкоксила из внутренней сферы комплекса и образованием аминных комплексов несимметричных бортриарилов

$$[Ar_2(Ar')B(OR)]\,Li + Am \rightarrow Ar_2(Ar')B \leftarrow Am + ROLi;$$
$$Am = NH_3; \quad C_5H_5N.$$

Эта реакция аналогична хорошо изученным превращениям комплексных соединений тяжелых металлов, например, превращению тетрахлороплатоата калия в дихлордиамминплатину:

$$[PtCl_4]K_2 + NH_3 \rightarrow Pt(NH_3)_2Cl_2 + 2KCl.$$

Было также упомянуто, что аминные комплексы бортриарилов могут быть получены при действии литийарилов на аминные комплексы эфиров диарилборных кислот, согласно следующему уравнению:

$$Ar_2B\begin{matrix} \nearrow OR \\ \nwarrow Am \end{matrix} + Ar'Li \rightarrow Ar_2(Ar')B \leftarrow Am + ROLi. \quad (I)$$

Данная работа посвящена более детальному изучению реакции между аминными комплексами эфиров диарилборных кислот и литийароматическими соединениями, а также превращению аминных комплексов бортриарилов в соответствующие триарильные соединения бора. В то время, как эфиры диарилборных кислот, вследствие их исключительно большой склонности к комплексообразованию [2, 3], очень энергично реагируют с литийорганическими соединениями при —5÷ —20°, реакционная способность их аминных комплексов по отношению к литийарилам значительно меньше. Так, хотя литийарилы и взаимодействуют с пиридинатами эфиров диарилборных кислот при комнатной температуре, для завершения реакции необходимо 3—5-часовое кипячение эфирного реакционного раствора. В этих условиях превращение аминных комплексов эфиров диарилборных кислот в аминные комплексы несимметричных бортриарилов протекает очень гладко, так что продукты реакции удается выделить в чистом виде с хорошими выходами. Само выделение продуктов реакции

весьма несложно, так как все аминные комплексы бортриарилов не растворимы в воде и водном спирте и могут быть легко отделены от литиевых алкоголятов. Так были получены пиридинаты дифенил-*o*-толил, дифенил-*p*- толил-, дифенил-α-нафтилбора (I. $Ar = C_6H_5$; $Ar' = o\text{-}CH_3C_6H_4$; $p\text{-}CH_3C_6H_4 \cdot \alpha\text{-}C_{10}H_7$; $Am = C_5H_5N$); пиридинаты ди-α-нафтилфенил-, ди-α-нафтил-*o*-толилбора (I. $Ar = \alpha\text{-}C_{10}H_7$; $Ar' = C_6H_5$; $o\text{-}CH_3C_6H_4$; $Am = C_5H_5N$); пиридинат ди-*p*-бромфенил-*o*-толилбора (I. $Ar = p\text{-}BrC_6H_4$; $Ar' = o\text{-}CH_3C_6H_4$; $Am = C_5H_5N$) и аммиакаты дифенил-*p*-толил и ди-*p*-хлорфенилбора (I. $Ar = C_6H_5$; $p\text{-}ClC_6H_4$; $Ar' = p\text{-}CH_3C_6H_4$; C_6H_5; $Am = NH_3$).

Легкая доступность аминных комплексов еще не решает полностью вопроса синтеза несимметричных бортриарилов. Наиболее простой, на первый взгляд, способ выделения бортриарилов из их аминных комплексов — обработка последних водным раствором сильной минеральной кислоты — обладает весьма существенным недостатком, резко ограничивающим или вообще исключающим его применение. Несимметричные бортриарилы сравнительно быстро реагируют с водой, особенно в присутствии следов кислот, отщепляя один или два арильных радикала

$$Ar_3B + H_2O \rightarrow Ar_2B(OH) + ArH;$$
$$Ar_3B + 2H_2O \rightarrow ArB(OH)_2 + 2ArH.$$

Эта реакция, изученная Виттигом с сотрудниками [4] и Ней [5] для трифенилбора, имеет место также и в случае других бортриарилов. Даже при очень быстрой обработке продуктов реакции значительная часть бортриарила успевает подвергнуться расщеплению. Использовать для выделения триарильных соединений бора неводные растворы органических кислот оказалось невозможным, так как даже самые сильные из них не реагируют с пиридинатами. Из числа испробованных нами органических кислот (уксусная, хлоруксусная, трихлоруксусная, пикриновая, щавелевая) исключением является только пикриновая кислота, которая количественно разлагает пиридинаты ди-α-нафтил-, фенил-, и ди-α-нафтил-*o*-толилбора с образованием пикрата пиридина, но не реагирует с пиридинатами дифенил-о-толил, дифенил-*p*-толил- и дифенил-α-нафтилбора. Выделение бортриарилов в случае разложения пиридинатов пикриновой кислотой затруднено тем, что пикриновая кислота и небольшие количества пикрата пиридина загрязняют бортриарил. При попытке перегнать такой продукт происходит взрывоподобное его разложение. В этом случае бортриарил может быть, однако, очищен хроматографированием на окиси алюминия.

Можно было надеяться, что наиболее универсальным способом выделения бортриарилов из их аминных комплексов будет обработка таких комплексов сухим хлористым водородом в среде какого-либо безводного растворителя. Действительно, опыты показали, что разложение аммиакатов бортриарилов сухим хлористым водородом в эфире протекает в соответствии с уравнением:

$$Ar_2(Ar')B \leftarrow NH_3 + HCl \rightarrow Ar_2(Ar')B + NH_4Cl. \quad \text{(II)}$$

Выделение бортриарилов несложно, так как хлористый аммоний может быть отфильтрован, а растворитель частично или полностью удален в вакууме при комнатной температуре. Степень чистоты получаемого таким образом бортриарила, при условии тщательной работы в атмосфере азота, определяется лишь степенью чистоты исходного аммиаката. Так были получены трифенилбор и дифенил-*p*-толилбор (II. $Ar = C_6H_5$; $Ar' = C_6H_5$; $p\text{-}CH_3C_6H_4$).

Разложение сухим хлористым водородом пиридинатов бортриарилов осложняется некоторыми побочными процессами.

Наконец еще одна возможность превращения аминных комплексов в несимметричные бортриарилы заключается в их пирогенетическом расщеплении. Так, пиридинаты ди-α-нафтилфенил и ди-α-нафтил-*о*-толилбора относительно гладко расщепляются в вакууме при 175—185°, образуя в качестве основных продуктов пиридин и несимметричный бортриарил.

$$Ar_2(Ar')B \leftarrow (C_5H_5N) \xrightarrow{180^\circ} Ar_2(Ar')B + C_5H_5N;$$

$$Ar = \alpha\text{-}C_{10}H_7\ ;\quad Ar' = C_6H_5\ ;\quad o\text{-}CH_3C_6H_4$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дифенил-α-нафтилпиридинбор. Реакция проводилась с кристаллическим эфиратом α-нафтиллития, полученным по методу Михайлова и Черновой [6] из н. бутиллития и α-бромнафталина в эфирном растворе. Пиридинат изоамилового эфира дифенилборной кислоты был приготовлен из 10,01 *г* (0,04 *мол*) изоамилового эфира дифенилборной кислоты и 3,14 *г* (0,04 *мол*) пиридина в 10 *мл* абсолютного эфира. К раствору пиридината без охлаждения была добавлена суспензия 8,75 *г* (0,042 *мол*) кристаллического эфирата α-нафтиллития в 50 *мл* абсолютного эфира. Каждая порция α-нафтиллития реагировала со значительным разогреванием, мгновенно переходя в раствор. После 4-часового кипячения эфирный раствор продуктов реакции был промыт водой, упарен в вакууме до $^1/_5$ первоначального объема и разбавлен метиловым спиртом. Выход пиридината дифенил-α-нафтилбора 8,5 *г* (57,5% от теорет.); т. пл. 175—180°(с разложением [1])

Найдено %: N 3,67; 3,73; B 2,88; 2,92
$C_{27}H_{22}BN$. Вычислено %: N 3,77; B 2,91

Дифенил-*p*-толилпиридинбор. К раствору пиридината изобутилового эфира дифенилборной кислоты, приготовленному из 7,15 *г* (0,03 *мол*) изобутилового эфира дифенилборной кислоты и 2,35 *г* пиридина в 30 *мл* абсолютного эфира, был добавлен эфирный раствор *p*-толиллития, содержащий 0,03 *мол* *p*-толиллития. После 3-часового кипячения реакционной смеси эфир был удален в вакууме, остаток обработан разбавленным (1:1) метиловым спиртом. Пиридинат был отфильтрован и перекристаллизован из водного метилового спирта; выход 7,7 *г* (77% от теорет.); т. пл. 156 –158°.

Найдено %: N 3,85; 4,11; C 85,96; 85,82; H 6,65; 6,57; B 3,34; 3,38
$C_{24}H_{22}BN$. Вычислено %: N 4,18; C 85,98; H 6,62; B 3,23

Пиридинат дифенил-*p*-толилбора кристаллизуется из водного спирта в виде бесцветных игл; хорошо растворим в бензоле, плохо растворим в эфире и метиловом спирте, не растворим в воде.

Дифенил-*о*-толилпиридинбор. В реакцию было взято 1,01 *г* (0,004 *мол*) н.бутилового эфира дифенилборной кислоты, 0,34 *г* пиридина и 0,005 *мол* *о*-толиллития. После 3-часового кипячения реакционной смеси эфирный раствор был промыт водой, эфир удален в вакууме, остаток разбавлен водным спиртом. Пиридинат дифенил-*о*-толилбора был отфильтрован и перекристаллизован из водного ацетона; выход 1,23 *г* (87% от теорет.); т. пл. 177—179° [1]

Найдено %: N 4,09; 4,13; B 3,23; 3,20
$C_{24}H_{22}BN$. Вычислено %: N 4,18; B 3,23

Дифенил-*о*-толилпиридинбор хорошо растворим в ацетоне, плохо растворим в метиловом и этиловом спиртах, не растворим в воде.

Ди-α-нафтилфенилпиридинбор. В реакцию было взято 10,1 *г* (0,03 *мол*) изобутилового эфира ди-α-нафтилборной кислоты, 2,4 *г* пиридина и 0,035 *мол* фениллития. Условия проведения опыта и выделения пириди-

ната такие же, как и в предыдущем опыте. Выход пиридината ди-α-нафтилфенилбора 11,5 *г* (91% от торет.), т. пл. 215—217° (с разложением [1])

Найдено %: N 3,29; 3,36; B 2,52; 2,48
$C_{31}H_{24}BN$. Вычислено %: N 3,32; B 2,57

Ди-α-нафтил-*o*-толилпиридинбор. По-предыдущему из 5,1 *г* (0,015 *мол*) изобутилового эфира ди-α-нафтилборной кислоты, 1,28 *г* пиридина и 0,0153 *мол* *o*-толиллития было получено 5,05 *г* (77% от теорет.) пиридината ди-α-нафтил-*o*-толилбора с т. пл. 203—205° [1]. Ди-α- нафтил-*o*-толилпиридинбор не дает депрессии в смешанной пробе с анализированным образцом ди-α-нафтил-*o*-толилпиридинбора.

Ди-*p*-бромфенил-*o*-толилпиридинбор. В реакцию было взято 1,97 *г* (5 *мМ*) изобутилового эфира ди-*p*-бромфенилборной кислоты [3]; 0,39 *г* пиридина и 5 *мМ* *o*-толиллития. После 3-часового кипячения эфирный раствор продуктов реакции был промыт водой, эфир удален в вакууме. Остаток был разбавлен 10 *мл* 90% -ного метилового спирта. Пиридинат ди-*p*-бромфенилпиридинбора был отфильтрован и перекристаллизован из водного метилового спирта; выход 1,5 *г* (72%).

Найдено %: B 2,20; 2,23; N 2,37; 2,51
$C_{24}H_{20}BBr_2N$. Вычислено %: B 2,19; N 2,48

Пиридинат ди-*p*-бромфенил-*o*-толилбора — бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в ацетоне, метиловом и этиловом спиртах и бензоле, не растворимое в воде.

Дифенил-*p*-толиламминбор. К взвеси 6,04 *г* (0,024 *мол*) аммиаката изобутилового эфира дифенилборной кислоты * в 30 *мл* абсолютного эфира, без охлаждения, при интенсивном перемешивании, был добавлен раствор, содержащий 0,03 *мол* *p*-толиллития. После 4-часового кипячения реакционная смесь была обработана газообразным аммиаком, а затем водой. Эфирный слой был отделен и упарен в вакууме, остаток разбавлен 15 *мл* воды и 5 *мл* метилового спирта. Аммиакат дифенил-*p*-толилбора был отфильтрован, промыт водой, высушен и перекристаллизован из сухого бензола. Выход 3,40 *г* (53% от теорет.). При нагревании в капилляре аммиакат спекается при 140—150° и плавится при 189—191° (с разложением)

Найдено %: N 5,04; 5,00; B 3,94; 3,97
$C_{19}H_{20}BN$. Вычислено %: N 5,13; B 3,96

Аммиакат дифенил-*p*-толилбора кристаллизуется из бензола в виде мелких бесцветных кристаллов, хорошо растворимых в ацетоне, плохо растворимых в холодном бензоле, не растворимых в петролейном эфире.

Ди-*p*-хлорфенилфениламминбор. В реакцию было взято 8,0 *г* (0,025 *мол*) аммиаката изобутилового эфира ди-*p*-хлорфенилборной кислоты и 0,025 *мол* фениллития. Синтез и выделение аммиаката ди-*p*-хлорфенилфениламминбора производилось в тех же условиях, что и синтез дифенил-*p*-толиламминбора. Выход аммиаката ди-*p*-хлорфенилфенилбора 3,7 *г* (42,5% от теорет.), т. пл. 213—215° после перекристаллизации из спирта.

Найдено %: C 66,47; 66,22; H 5,16; 5,17; B 3,26; 3,53; N 4,44; 4,36
$C_{18}H_{16}BNCl_2$. Вычислено %: C 65,90; H 4,92; B 3,30; N 4,27

Ди-*p*-хлорфенилфениламминбор хорошо растворим в метиловом и этиловом спиртах, не растворим в воде.

Дифенил-*p*-толилбор. Дифенил-*p*-толлилбор был получен обработкой пиридината названного бортриарила 30% -ной серной кислотой. Реакция

* Аммиакат готовился пропусканием аммиака через изопентановый раствор эфира дифенилборной кислоты.

проводилась в маленькой трехгорлой колбочке, снабженной быстроходной мешалкой с затвором, капельной воронкой и трубкой для ввода азота. В наполненный азотом прибор было помещено 3,2 *г* (0,01 *мол*) пиридината дифенил-*p*-толилбора и 20 *мл* эфира, после чего при работающей мешалке к взвеси пиридината в эфире было быстро добавлено 15 *мл* 30%-ной серной кислоты. После 5 *мин.* интенсивного перемешивания реакционной смеси пиридинат полностью перешел в раствор. Эфирный слой был быстро отделен, подсушен поташом; эфир был удален и остаток перегнан в вакууме в токе азота. Получено 1,25 *г* (49% от теорет.) дифенил-*p*-толилбора с т. кип. 170—173° (3 *мм*).

Найдено %: B 4,19; 4,20
$C_{19}H_{17}B$. Вычислено %: B 4,22

По охлаждении *p*-толилбор застывает в бесцветную кристаллическую массу; очень хорошо растворим в большинстве органических растворителей. Дифенил-*p*-толилбор был также получен при разложении сухим хлористым водородом его аммиаката.

Разложение аммиаката дифенил-*p*-толилбора сухим хлористым водородом. К раствору 3,81 *г* (0,014 *мол*) аммиаката дифенил-*p*-толилбора в 5 *мл* сухого ацетона было добавлено 12 *мл* эфирного раствора хлористого водорода, $T = 0{,}48$ *г/мл* (0,016 *мол* хлористого водорода). Раствор дифенил-*p*-толилбора отфильтрован от хлористого аммония. Теоретическое количество хлористого аммония 0,73 *г*, получено 0,6 *г*. Из эфирного раствора после удаления растворителей получено 2,88 *г* дифенил-*p*-толилбора с т. кип. 171—172° (3 *мм*).

Найдено %: C 88,83; 88,90; H 6,61; 6,64; B 4,20; 4,23
$C_{19}H_{17}B$. Вычислено %: C 89,09; H 6,69; B 4,22

Пиролиз ди-α-нафтилфенилпиридинбора. Ди-α-нафтилфенилбор. Пиролиз производился в небольшой колбе для перегонки в вакууме с низко припаянным отводом, переходящим в саблеобразный приемник. Колба нагревалась снаружи на металлической бане. Между прибором и вакуумным насосом была помещена ловушка для пиридина, охлаждаемая во время опыта смесью углекислоты с эфиром. В колбу было помещено 5,94 *г* (0,014 *мол*) пиридината, прибор был эвакуирован, после чего баня была нагрета до 175—185°. Пиридинат расплавился, одновременно началось интенсивное выделение паров пиридина, которое прекратилось через 10—15 *мин.* Ловушка с пиридином была отключена от прибора. Получено 0,98 *г* (87,5% от теорет.) пиридина. Жидкий остаток был быстро перегнан в вакууме в токе азота, в результате чего выделено 0,5 *г* нафталина с т. пл. 79—80° (после перекристаллизации из спирта) и 2,2 *г* фракции с т. кип. 230—240° (2 *мм*), застывшей при охлаждении в стекловидную массу. После перекристаллизации основной фракции из смеси бензол-петролейный эфир получено 1,84 *г* (45% от теорет.) ди-α-нафтилфенилбора с т. пл. 146—148° в запаянном капилляре в атмосфере азота).

Найдено %: C 91,59; 91,42; H 5,81; 5,81; B 3,08; 3,18
$C_{26}H_{19}B$. Вычислено %: C 91,25; H 5,59; B 3,16

Ди-α-нафтилфенилбор — бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в бензоле, плохо растворимое в петролейном эфире.

Пиролиз ди-α-нафтил-*o*-толилпиридинбора. Ди-α-нафтил-*o*-толилбор. Пиролиз производился в тех же условиях и в том же приборе, что и пиролиз пиридината ди-α-нафтилфенилбора. Для пиролиза было взято 4,5 *г* (0,01 *мол*) пиридината ди-α-нафтил-*o*-толилбора. Получено 0,70 *г* пиридина (88,5% от теорет.) и 2,89 *г* фракции с т. кип. 243—249° (3,5 *мм*). Основная

фракция была перегнана еще раз. Получено 2,10 *г* ди-α-нафтил-*о*-толилбора с т. кип. 197—199° (0,08 *мм*)

Найдено %: C 90,88; 90,82; H 5,94; 5,96; B 3,24; 3,09
$C_{27}H_{21}B$. Вычислено %: C 91,02; H 5,94; B 3,04

Ди-α-нафтил-*о*-толилбор — слегка желтоватое, вязкое вещество, застывающее при охлаждении в стекловидную массу; хорошо растворим в бензоле и дихлорэтане; не растворим в петролейном эфире и изопентане.

Разложение аммиаката трифенилбора сухим хлористым водородом. 0,96 *г* (3,7 *мМ*) аммиаката трифенилбора были растворены в 3 *мл* сухого ацетона. К раствору было добавлено 5 *мл* абсолютного эфира и 3 *мл* эфирного раствора хлористого водорода, $T = 0{,}048$ *г/мл* (4 *мМ* хлористого водорода). Осадок хлористого аммония отфильтрован, промыт эфиром. Теоретическое количество хлористого аммония 0,20 *г*; получено 0,17 *г*. Фильтрат был упарен в вакууме до остаточного объема 2—2,5 *мл* и разбавлен смесью петролейного эфира с серным эфиром (3 : 1). Получено 0,47 *г* трифенилбора с т. пл. 136—138° [7]. Из фильтрата после повторного удаления избытка растворителей выделено еще 0,1 *г* трифенилбора с т. пл. 130—135°. Общий выход 0,57 *г* (62,5%).

Разложение ди-α-нафтил-*о*-толилпиридинбора пикриновой кислотой. 3,74 *г* (8,6 *мМ*) пиридината ди-α-нафтил-*о*-толилбора были растворены при нагревании в 80 *мл* абсолютного бензола, после чего к раствору пиридината был добавлен раствор 1,96 *г* пикриновой кислоты в 20 *мл* абсолютного бензола. Пикрат пиридина был отфильтрован, промыт небольшим количеством бензола и высушен в вакууме. Получено 2,4 *г* (95,5%) пикрата пиридина с т. пл. 162—164°. После перекристаллизации из спирта пикрат плавился при 165—166° и не давал депрессии в смешанной пробе с контрольным образцом пикрата. Бензольный раствор, содержащий ди-α-нафтил-*о*-толилбор, небольшое количество пикрата пиридина и пикриновой кислоты, был пропущен через наполненную окисью алюминия хроматографическую колонку размером 15 × 150 *мм*, после чего колонка была промыта 50 *мл* смеси эфира с бензолом (1 : 1). Остаток после удаления растворителей был перегнан в вакууме. Получено 2,5 *г* ди-α-нафтил-*о*-толилбора с т. кип. 196—199° (0,08 *мм*), что составляет 82% от теорет.

Найдено %: B 3,07; 3,05
$C_{27}H_{21}B$. Вычислено %: B 3,04

ВЫВОДЫ

1. При действии литийароматических соединений на аминные комплексы эфиров диарилборных кислот образуются аминные комплексы бортриарилов. Таким путем получен ряд аммиакатов и пиридинатов несимметричных триарильных соединений бора.

2. Аминные комплексы бортриарилов можно превратить в триарильные соединения бора при действии минеральных кислот, пикриновой кислоты, сухого хлористого водорода, а также путем их пиролиза.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
4.V.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Михайлов и В. А. Вавер, ДАН **109**, № 1, 94 (1956).
2. Б. М. Михайлов и В. А. Вавер, ДАН **102**, № 3, 531 (1955).
3. Б. М. Михайлов и В. А. Вавер, Изв. АН СССР, ОХН **1956**, 451.
4. G. Wittig, G. Keicher, A. Ruckert, P. Raff, Ann. **563**, 110 (1949).
5. R. Neu, Ber. **87**, 802 (1954).
6. Б. М. Михайлов и Н. Г. Чернова, ДАН **78**, 489 (1951).
7. E. Krause, R. Nitsche, Ber. 55, 1261 (1922).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 7

Д. Н. АНДРЕЕВ

КОНДЕНСАЦИЯ МЕТИЛТРИХЛОРСИЛАНА В ТИХИХ РАЗРЯДАХ

СООБЩЕНИЕ 2

В предыдущем сообщении [1] нами было установлено, что под действием тихих разрядов метилтрихлорсилан претерпевает конденсацию, причем около половины образовавшегося конденсата состоит из смеси соединений, получившихся в результате конденсации двух молекул CH_3SiCl_3. Из продуктов конденсации было выделено два не описанные в литературе кремнеорганические соединения — метилпентахлордисилметан и метилпентахлордисилэтан, содержащиеся в конденсате в количестве 17 и 10%. Позднее первое из этих соединений было описано Садых-Заде, Чернышевым и Мироновым [2], которые выделили его из продуктов прямого синтеза, полученных при пропускании $(CH_3)Cl_2SiCH_2Cl$ над сплавом Si + Cu при 370—400°.

Конденсация метилтрихлорсилана под действием тихих разрядов сопровождалась выделением небольшого количества ацетилена, что свидетельствовало о частичном разрыве связи $Si—CH_3$, являющейся энергетически наименее устойчивой по сравнению с остальными связями (Si—Cl и C—H), содержащимися в молекуле CH_3SiCl_3. Образование в результате разрыва этой связи радикалов $\dot{C}H_3$ и $\dot{S}iCl_3$ дало основание полагать, что процесс конденсации должен протекать по цепному механизму при участии этих радикалов, а также атомов водорода, образовавшихся в результате превращения метильных радикалов в ацетилен. На цепной механизм конденсации указывало и образование высококипящих метилсиланхлоридов, среди которых было предположено присутствие соединений, отвечающих составу $R_{3-4}Cl_{5-7}Si_3$ (где $R = CH_2$ или CH_3).

В настоящем сообщении приводятся результаты дополнительного исследования состава конденсата, полученного из CH_3SiCl_3, и дается описание установки, на которой проводились опыты конденсации. В связи с тем, что исследование состава и строения полиметилсиланхлоридов, вследствие их легкой гидролизуемости, представляет значительные сложности, отдельные фракции полученного нами конденсата были подвергнуты исчерпывающему метилированию или этилированию действием метил- или этилмагнийгалогенидов и исследованию подвергались соответствующие метильные или этильные производные. В результате этилирования легких фракций конденсата (т. кип. 120—160°) был получен тетраэтилсилан, что указывало на то, что в этих фракциях содержался гексахлордисилан. Деструктирующее действие различных гриньяровских реактивов на гексахлордисилан отмечалось еще ранее рядом исследователей. В частности, было установлено, что при действии на $Cl_3Si—SiCl_3$ этилмагнийбромида наряду с гексаэтилдисиланом образуется тетраэтилсилан [3]. При исследовании продуктов метилирования, полученных из высококипящих фракций конденсата [т. кип. 100—200° (4 *мм*)], были выделены 2,2,4,4, 6,6-гексаметил-2, 4, 6-трисилагептан [$(CH_3)_3Si—CH_2—Si(CH_3)_2—CH_2—Si(CH_3)_3$] и 2,2,5,5,7,7-гексаметил-2,5,7-трисилаоктан [$(CH_3)_3Si—CH_2—CH_2—Si(CH_3)_2—CH_2—Si(CH_3)_3$].

Образование первого из этих соединений при метилировании фракции I′ с т. кип. 104—112° (4 *мм*) свидетельствует о том, что в ней содержался полиметилсиланхлорид, имевший в основной цепи группировку $\equiv$Si—CH_2—

—Si —CH_2—Si $\equiv$. Содержание в этой фракции кремния и хлора указывает

на то, что это соединение отвечает составу $C_3H_7Cl_7Si_3$, т. е. что оно должно содержать в боковой цепи одну метильную группу. Для полиметилсиланхлоридов этого состава возможно два структурных изомера: Cl_3Si—CH_2—$SiCl_2$—CH_2—$SiCl_2(CH_3)$ и Cl_3Si—CH_2—$SiCl(CH_3)$—CH_2—$SiCl_3$, причем оба при метилировании дадут один и тот же кремнеуглеводород 2,2, 4,4, 6,6-гексаметил-2, 4, 6-трисилагептан. Установить поэтому в данный момент, какой из этих изомеров содержится в указанной выше фракции полиметилсиланхлоридов, весьма затруднительно. Возможно, что она содержит смесь этих двух изомеров, тем более, что оба они в равной степени могли легко образоваться в результате цепных процессов, исходя из метилпентахлордисилметана:

$$CH_3SiCl_2-CH_2-SiCl_3+CH_3SiCl_3 \nearrow CH_3Cl_2Si-CH_2-SiCl_2-CH_2-SiCl_3+HCl$$

$$CH_3SiCl_2-CH_2-SiCl_3+CH_3SiCl_3 \searrow Cl_3Si-CH_2-SiCl(CH_3)-CH_2-SiCl_3+HCl$$

При метилировании фракций II′ и III′ с т. кип. 130—150° и 150—200° (4 *мм*) был выделен 2,2, 5,5, 7,7-гексаметил-2, 5, 7-трисилаоктан [$(CH_3)_3$-Si—CH_2—CH_2—$Si(CH_3)_2$—CH_2—$Si(CH_3)_3$. Образование этого кремнеуглеводорода указывает на то, что в исходных фракциях содержались полиметилсиланхлориды, имеющие в основной цепи группировку $\equiv$ Si—CH_2—CH_2—Si—CH_2—Si$\equiv$.

Судя по содержанию в этих фракциях хлора и кремния, эти полиметилсиланхлориды должны отвечать составу $C_4H_9Cl_7Si_3$, т. е. содержать в боковой цепи одну метильную группу, связанную с одним из атомов кремния. Для соединений указанного выше состава возможно наличие уже трех изомерных структур: $(CH_3)Cl_2Si$—CH_2—CH_2—$SiCl_2$—CH_2—$SiCl_3$; Cl_3Si—CH_2—CH_2— $SiCl(CH_3)$—CH_2—$SiCl_3$ и Cl_3Si—CH_2—CH_2—$SiCl_2$—CH_2—$SiCl_2(CH_3)$.

Все они при метилировании дадут 2,2, 5,5, 7,7-гексаметил-2, 5, 7-трисилаоктан. Установить обычными методами химического исследования, какой из этих изомерных полиметилсиланхлоридов образовался в процессе конденсации, не представляется возможным. Несомненно лишь одно, что эти изомеры состава $C_4H_9Cl_7Si_3$ получились в результате дальнейших превращений первично образовавшихся димеров — метилпентахлордисилметана или метилпентахлордисилэтана. Наиболее вероятно, что они получились в результате превращения второго соединения [(CH_3)-Cl_2Si—CH_2—CH_2—$SiCl_3$], содержавшего в основной цепи группировку $\equiv$ Si—CH_2—CH_2—Si $\equiv$.

В результате исчерпывающего метилирования твердого остатка, полученного после отгонки в вакууме жидких полиметилсиланхлоридов, было выделено кремнеорганическое соединение, которое по данным элементарного состава и по своим физико-химическим данным соответствовало силоксану состава $C_{16}H_{40}Si_4O$. Вещество это обесцвечивало бромную воду, но давало отрицательную реакцию на однозамещенные ацетиленовые углеводороды. Соотношение C/H указывает на то, что вещество это должно содержать одну двойную связь, а соотношение C/Si (если даже принять, что это соединение имеет в основной цепи группировки $\equiv$ Si—CH_2—CH_2—Si $\equiv$) свидетельствует об избытке двух атомов углерода, по сравнению с силоксаном, содержащим 4 атома кремния $(CH_3)_3Si$—CH_2—CH_2—$Si(CH_3)_2$—O—$(CH_3)_2$ Si—CH_2—CH_2—$Si(CH_3)_3$ и отвечающим составу $C_{14}H_{38}Si_4O$. Из всего этого следует, что силоксан состава $C_{16}H_{40}Si_4O$

(а тем самым и полиметилсиланхлорид, из которого образовался этот силоксан в результате частичного гидролиза) должен, по-видимому, содержать в основной цепи группировки

$$\equiv Si-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-Si\equiv .$$

Образование метильной группы в боковой цепи этиленового мостика ($-CH_2-CH_2-$) могло явиться результатом метилирования по связи C—H, в результате цепных реакций, протекавших при участии радикалов $\cdot CH_3$, получившихся при распаде молекул CH_3SiCl_3. Возможность метилирования, а также алкилирования и арилирования метилсиланхлоридов по связи Si—Cl была нами доказана ранее [1, 4], а возможность создания новых связей C—C в кремнеорганических соединениях была установлена в предыдущем сообщении [1] на примере образования метилпентахлордисилэтана $[(CH_3)Cl_2Si-CH_2-CH_2-SiCl_3]$ из CH_3SiCl_3. Что касается пути образования непредельного силоксана ($C_6H_{10}Cl_{10}Si_4O$), то несомненно, что он получился в результате побочных и вторичных реакций, частичного гидролиза полиметилсиланхлоридов (за счет следов влаги, попадавшей в реактор) и последующего дегидрирования образовавшегося силоксана. При этом, вероятно, получались силоксаны, содержащие и сопряженные двойные связи, так как по истечении двух месяцев хранения некоторые фракции продуктов метилирования в результате автополимеризации превратились в гель.

Дополнительное выделение трех индивидуальных кремнеорганических соединений дает возможность уточнить и несколько расширить предложенную нами ранее [1] схему механизма процесса конденсации. Первичной реакцией является разрыв в метилтрихлорсилане связи Si—C:

$$CH_3SiCl_3 \xrightarrow{e} \cdot CH_3 + \cdot SiCl_3.$$

Все последующие реакции протекают по цепному механизму при участии свободных атомов и радикалов:

$$2\,\dot{C}H_3 \rightarrow 2\,\dot{C}H + 4H^{\cdot}; \quad 2\,\dot{C}H \rightarrow CH \equiv CH$$

$$2\,\dot{S}iCl_3 \rightarrow Cl_3Si-SiCl_3$$

$$CH_3SiCl_3 + H^{\cdot} \rightarrow CH_3Cl_2Si^{\cdot} + HCl$$
$$\searrow \cdot CH_2SiCl_3 + H_2$$

$$CH_3Cl_2Si^{\cdot} + \cdot CH_2SiCl_3 \rightarrow CH_3Cl_2Si-CH_2-SiCl_3$$

$$2\,\cdot CH_2SiCl_3 \rightarrow Cl_3Si-CH_2-CH_2-SiCl_3$$

$$Cl_3Si-CH_2-CH_2-SiCl_3 + CH_3 \nearrow Cl_3Si-CH_2-CH_2-SiCl_2CH_3 + Cl^{\cdot}$$
$$\searrow Cl_3Si-\underset{|}{\overset{CH_3}{CH}}-CH_2-SiCl_3 + H^{\cdot}$$

$$Cl^{\cdot} + H_2 \rightarrow HCl + H^{\cdot}$$

$$CH_3Cl_2Si-CH_2-SiCl_3 + \cdot CH_2SiCl_3 \rightarrow C_3H_7Cl_7Si_3 \quad \text{(2 изомера)}$$

$$CH_3Cl_2Si-CH_2-CH_2-SiCl_3 + \cdot CH_2SiCl_3 \rightarrow C_4H_9Cl_7Si_3 \text{ (3 изомера)}$$

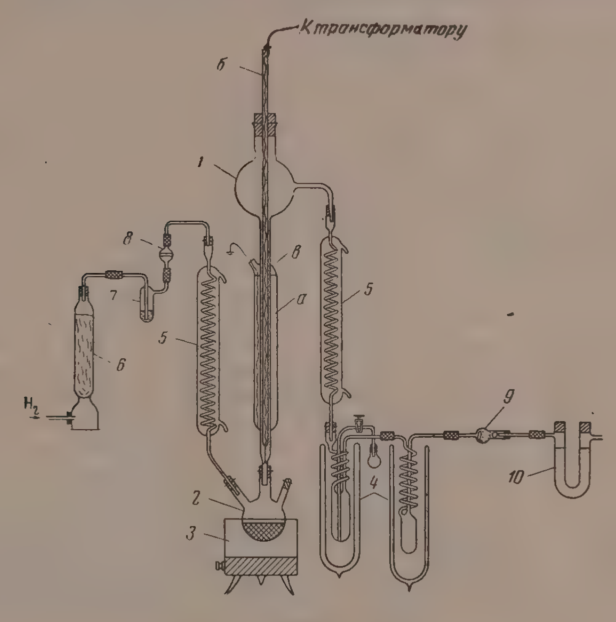
$$Cl_3Si-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-SiCl_3 \xrightarrow[-H_2]{H_2O} \text{силоксан состава } C_6H_{10}Cl_{10}Si_4O$$

Таким образом, в результате выполненного исследования установлено, что, исходя из метилтрихлорсилана, можно синтезировать в тихих разрядах (24.5 kV; 2.25 mA; 50 пер/сек) полиметилсиланхлориды, содержащие

в основной цепи чередующиеся атомы кремния и углерода. Основными продуктами конденсации являются полиметилсиланхлориды, отвечающие составу $C_{2-3}H_{5-7}Cl_5Si_2$ и $C_{3-4}H_{7-9}Cl_7Si_3$, образовавшиеся за счет конденсации 2 или 3 молекул CH_3SiCl_3. Содержание этих соединений в конденсате составляет 60% от веса последнего.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Описание установки. Опыты по изучению действия тихих разрядов на триметилхлорсилан проводились на установке, схема которой представлена на фиг. 1. Установка состояла из следующих частей: стеклянного реактора *1*, в котором одним из электродов служила водяная рубашка *а*, а другим — стеклянная трубка *б*. К нижнему запаянному концу этой трубки была припаяна стеклянная палочка, имевшая на конце три наплавленных



Фиг. 1

утолщения, предназначенные для центрирования внутреннего электрода *б*. Рубашка *а* и трубка *б* наполнялись раствором NaCl и в них вводились электроды — алюминиевые проволоки. Внутренний электрод *б* соединялся с одним из выводов высоковольтного трансформатора, другой вывод трансформатора заземлялся, внешний электрод *а* соединялся с землей. Разряд происходил в кольцевом пространстве (шириной 5 *мм*, высотой 300 *мм*) между наружной поверхностью внутреннего электрода *б* диаметром 10*мм* и внутренней поверхностью *в* наружного электрода *а* — диаметром 20 *мм*; круглодонной колбы *2*, емкостью 300—350 *мл*, в которую наливалось кремнеорганическое соединение; воздушной электрической бани *3*; двух, последовательно соединенных, змеевиковых ловушек *4*, охлаждавшихся в сосудах Дьюара при —30—50°; двух змеевиковых холодильников *5*, охлаждавшихся проточной водой; осушительной колонки *6* с P_2O_5 на пемзе; промывалки *7* с концентрированной H_2SO_4; газового фильтра *8* с впаянной пористой стеклянной пластинкой; хлоркальциевой трубки *9*; U-образной трубки *10*, наполненной стеклянной ватой и P_2O_5.

Примененный для опытов водород брался из баллонов и перед поступлением в разрядную трубку предварительно очищался пропусканием через раствор $K_2Cr_2O_7$ в H_2SO_4, нагретую до 700° фарфоровую трубку, наполненную медными стружками, а затем через колонки с твердым KOH, $CaCl_2$ и P_2O_5. Отдельные части установки соединялись при помощи резиновых пробок и эластичных трубок из поливинилхлорида. Места соединений заливались снаружи менделеевской замазкой.

Методика проведения опытов. Перед проведением опыта для удаления из прибора следов влаги включался обогрев колбы, и в течение 2 $^1/_2$—3 *ч* через прибор пропускался ток сухого водорода. После охлаждения колбы через боковой отросток в нее вводилось исследуемое кремнеорганическое соединение, вновь включался обогрев колбы и через прибор пропускался ток водорода для вытеснения из него воздуха. Для предотвращения засасывания воздуха при выключении обогрева колбы пропускание водорода прекращалось только после полного охлаждения прибора.

Опыты проводились следующим образом: вначале включался обогрев колбы и одновременно начиналось пропускание водорода. Водород пропускался со средней скоростью 0,7—1,0 *л/ч*. Обогрев колбы регулировался так, чтобы скорость стекания жидкости из разрядной трубки в колбу не превышала 2—3 капель в секунду. Высокое напряжение включалось после того, как устанавливалось равномерное кипение жидкости. После окончания опыта выключался обогрев колбы, но пропускание водорода прекращалось только после полного охлаждения прибора.

Напряжение в первичной цепи измерялось астатическим вольтметром типа АСТВ, класс 0,5; ток в первичной цепи измерялся астатическим амперметром типа АСТ, класс 0,5. Напряжение во вторичной цепи измерялось киловольтметром типа С—96, класс 1,5; ток во вторичной цепи — ампервольтметром типа АВО-5.

Опыты с метилтрихлорсиланом. Применявшийся для опытов метилтрихлорсилан имел т. кип. 65° и содержал 70,5—71% гидролизуемого хлора. Для установления условий проведения опытов, дающих приемлемые выходы продуктов конденсации, был проведен ряд опытов при различных напряжениях. Наилучшие результаты были получены при напряжении в первичной цепи 90 V (1,8—1,9 A), что соответствовало во вторичной цепи 24,5 *kV и 2,25 mA; частота тока 50 Hz. Попытки определить состав отходящих газов (на углеводородные компоненты) обычным адсорбционным методом не дали положительного результата, вследствие ничтожного содержания в газах непредельных углеводородов. Качественной реакцией на реактив Илосвая во всех опытах было доказано образование ацетилена. Для количественного определения ацетилена был поставлен специальный опыт.

О п ы т 1. В колбу внесено 190 *г* (1,27 *мол*) CH_3SiCl_3. Режим: в первичной цепи 90 V, во вторичной 24,5 kV; длительность 10 *ч*. Отходящие газы после прохождения через две змеевиковые ловушки, охлаждавшиеся при —50—30°, последовательно пропускались через промывалки с крепким раствором KOH, разведенной HCl, две промывалки с раствором Илосвая, затем через промывалки с разведенной HCl, бромной водой и раствором KOH. Выпавший осадок ацетиленистой меди был растворен в подкисленном растворе окисного сернокислого железа, и количество ацетилена определено титрованием 0,1 *N* $KMnO_4$. Найдено 84,5 *мг* (0,00325 *мол*) ацетилена. Газообразных олефинов в отходящем газе не обнаружено.

Для накопления продуктов конденсации, исходя из 808 *г* CH_3SiCl_3, было проведено 4 опыта при том же режиме напряжения, общей длительностью 191 *ч*. В результате двух фракционирований на колонке в 12—15

---

* Непосредственными измерениями установлено, что напряжение во вторичной цепи составляло не 27 kV, как это было указано ранее [1], а 24,5 kV.

теоретических тарелок после отгонки не вступившего в реакцию метилхлорсилана были выделены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 100—120°; 3,5 *г*; Фр. II, т. кип. 120—140°; 6,0 *г*;
Фр. III, т. кип. 140—150°; 3,5 *г*; Фр. IV, т. кип. 150—160°; 6,5 *г*;
(21,12; 21,30% Si; 65,9% Cl); Фр. V, т. кип. 160—170°; 2,0 *г*;
Фр. VI, т. кип. 170—180°; 8,0; (21,26; 21,29% Si; 67,1; 66,9% Cl)
Фр. VII, т. кип. 180—190°; 45,0 *г*; Фр. VIII, т. кип. 190—210°; 26,0 *г*.

Последние две фракции были подвергнуты дополнительному фракционированию, в результате чего были выделены два соединения:

Метилпентахлордисилметан $(CH_3)Cl_2Si-CH_2-SiCl_3$]: т. кип. 182—185°; вес 26 *г*.

Найдено %: Si 21,34; 21,88; Cl 67,1; 66,9
$C_2H_5Cl_5Si_2$. Вычислено %: Si 21,38; Cl 67,54

Литературные данные [2]: т. кип. 183,5—184,5°

Метилпентахлордисилэтан [$(CH_3)Cl_2Si-CH_2-CH_2-SiCl_3$]: т. кип. 199—203°, вес 13 *г*.

Найдено %: Si 20,32; 20,58; Cl 64,3
$C_3H_7Cl_5Si_2$. Вычислено %: Si 20,29; Cl 64,12

Спектр комбинационного рассеяния (в скобках указана интенсивность в относительной шкале): 127 $см^{-1}$ (1); 153 $см^{-1}$ (1); 198 $см^{-1}$ (1); 202 $см^{-1}$ (2); 295 $см^{-1}$ (10); 465 $см^{-1}$ (8); 695 $см^{-1}$ (3); 765 $см^{-1}$ (3); 1262 $см^{-1}$ (9); 1401 $см^{-1}$ (9); 2906 $см^{-1}$ (15); 2984^{-1} (15). При охлаждении это вещество и соседняя с ней фракция с т. кип. 195—199° кристаллизуются и плавятся ~5°.

Фракционированием в вакууме (4—5 *мм*) в струе сухого воздуха были выделены следующие фракции:

Фр. I′, т. кип. 104—112°; 35 *г* (23,13; 23,11% Si; 63,8; 63,5% Cl)
Фр. II′, т. кип. 130—150°; 20 *г* (22,41; 22,51% Si; 62,8% Cl)
Фр. III′, т. кип. 150—200°; 17 *г* (22,64; 22,99% Si; 63,8; 63,4% Cl)
Фр. IV′, остаток, т. кип. > 200°

IV′. Остаток — твердая темная смола — 60 *г*.

Фракции I′ и II′ — прозрачные бесцветные жидкости, фракция III′ — довольно вязкая прозрачная бесцветная жидкость. Все эти соединения быстро гидролизуются влагой воздуха. Для установления состава и строения полиметилсиланхлоридов, содержащихся в конденсате, отдельные фракции конденсата действием избытка метил- или этилмагнийгалогенидов были переведены в метильные или этильные производные и исследованы.

Исследование фракций II, III и IV с т. кип. 120—140°, 140—150° и 150—160°. Из 1 *г-мол* Mg и 1,1 *г-мол* бромистого этила в 300 *мл* абсолютного эфира был приготовлен гриньяровский реактив, к которому добавлен эфирный раствор 14 *г* объединенных II, III и IV фракций. Смесь нагревалась 5 *ч*, большая часть эфира отогнана, и реакционная смесь дополнительно нагрета в течение трех дней. После разложения и отгонки эфира продукты реакции подвергнуты фракционированию. Выделено 2,7 *г* тетраэтилсилана с т. кип. 154—157°; n_D^{20} 1,4278; d_4^{20} 0,7650; Найдено *MR* 48,5; вычислено 48,8. Литературные данные для $(C_2H_5)_4Si$; [6]: т. кип. 153°; n_D^{20} 1,4268; d_4^{20} 0,7662.

Исследование фракции I′ с т. кип. 104—112° (4 мм). Исходя из 1,5 *г-мол* Mg и йодистого метила в 350 *мл* абсолютного эфира, был приготовлен гриньяровский реактив, к которому добавлен эфирный раствор 30 *г* фракции. После нагревания в течение 3 *ч* большая часть эфира была отогнана и реакционная смесь нагрета дополнительно 4 *ч*. После разложения и отгонки эфира получено 19,5 *г* жидкости, из которой фракционированием

на небольшой колонке выделено 4,1 *г* вещества с т. кип. 204—210°; n_D^{20} 1,4461; d_4^{20} 0,8018; М 224, найдено *MR* 77,37; вычислено [5] 77,32.

Найдено %: Si 35,94; 35,89; C 51,89; 52,06; H 12,09; 12,15
$C_{10}H_{28}Si_3$. Вычислено %: Si 36,22; C 51,64; H 12,13.

Литературные данные для 2,2,4,4,6,6-гексаметил-2,4,6-трисилагептана [7]: т. кип. 206°; n_D^{20} 1,4420; d_4^{20} 0,7987. Таким образом выделенное вещество является 2,2,4,4,6,6-гексаметил-2,4,6-трисилагептаном.

Исследование фракции II′ с т. кип. 130—150° (4 *мм*) и III′ с т. кип. 150—200° (4 *мм*). Исходя из 61 *г* (2,5 *мол*) Mg и бромистого метила в 700 *мл*, абсолютного эфира, был приготовлен гриньяровский реактив, к которому добавлен эфирный раствор 33 *г* объединенных II′ и III′ фракций. Смесь нагревалась 3 *ч*, эфир отогнан, добавлено 200 *мл* сухого толуола, и реакционная смесь нагрета дополнительно 4 *ч*. После разложения и отгонки эфира и толуола получено 10,5 *г* продуктов метилирования. В результате фракционирования на небольшой колонке было выделено 3,9 *г* вещества со следующими константами: т. кип. 87—92° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4470; d_4^{20} 0,8051; найдено *MR* 81,84; вычислено [5] 81,95

Найдено %: Si 34,02; 34,19; C 53,95; 53,69; H 12,06; 12,07
$C_{11}H_{30}Si_3$. Вычислено %: Si 34,16; C 53,57; H 12,26

Таким образом выделенное вещество является 2,2,5,5,7,7,-гексаметил-2,5,7,-трисилаоктаном.

Исследование твердого остатка IV′ полиметилсиланхлоридов с т. кип. >200° (4 *мм*). Исходя из 97 *г* (4 *мол*) Mg и бромистого метила в 750 *мл* абсолютного эфира, был приготовлен гриньяровский реактив, к которому затем был добавлен эфирный раствор 60 *г* твердого остатка. После нагревания в течение 8 *ч* основная часть эфира была отогнана и реакционная смесь нагрета на водяной бане в течение двух дней. После разложения и отгонки эфира было получено 32,5 *г* продуктов метилирования, из которых разгонкой в вакууме было выделено 11 *г* жидкости, кипящей до 230° (15 *мм*). Остаток — 20,5 *г* твердой смолы. Фракционированием в вакууме жидких продуктов метилирования было выделено 4,2 *г* вещества с т. кип. 175—190° (8 *мм*), которое обладало резким, неприятным запахом, быстро обесцвечивало бромную воду, но с реактивом Илосвая давало отрицательную реакцию на однозамещенные ацетиленовые соединения: т. кип. 175—180° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4768; d_4^{20} 0,8886; найдено *M* 354; 344; найдено *MR* 114,67; вычислено *M* 360,8; *MR* 114,01

Найдено %: Si 31,66; 31,56; C 53,49; 53,66; H 11,10; 11,21;
$C_{16}H_{40}Si_4O$. Вычислено %: Si 31,13; C 53,26; H 11,18

Соседняя фракция с т. кип. 150—175° (8 *мм*) обладала теми же химическими свойствами и близкими константами (n_D^{20} 1,4740; d_4^{20} 0,8723) и элементарным составом (32,04—32,18% Si; 53,31—53,74% C и 11,36—11,39% H). Остаток от разгонки после хранения в течение двух месяцев превратился в прозрачный гель.

Спектр комбинационного рассеяния был снят В. А. Колесовой, которой приношу глубокую благодарность.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что под действием тихих разрядов метилтрихлосилан претерпевает конденсацию и образует с выходом ~50% смесь полиметилсиланхлоридов. Основными продуктами реакции являются соединения, образовавшиеся за счет конденсации двух и трех молекул CH_3SiCl_3.

2. Среди продуктов конденсации установлено присутствие: метилпентахлордисилметана, метилпентахлордисилэтана, а также изомерных полиметилсиланхлоридов состава $C_3H_7Cl_7Si_3$ и $C_4H_9Cl_7Si_4$. В результате метилирования соединений указанного состава выделены: 2,2,4,4,6,6,-гексаметил-2,4,6-трисилагептан и 2,2,5,5,7,7-гексаметил-2,5,7,-трисилаоктан.

3. Показано, что первичной реакцией является разрыв в метилтрихлорсилане связи Si—C и образование свободных радикалов $\cdot CH_3$ и $\cdot SiCl_3$. Предложен механизм реакции, основанный на цепных процессах, протекающих при участии свободных радикалов и атомов водорода.

4. В результате выполненной работы показана возможность получения при помощи тихих разрядов полиметилсиланхлоридов, содержащих в основной цепи чередующиеся атомы кремния и углерода.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
10.IV.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Андреев, ДАН 100, № 4, 697 (1955).
2. С. И. Садых-Заде, Е. А. Чернышев и В. Ф. Миронов, ДАН 105, № 3, 496 (1955).
3. W. C. Schumb, C. M. Saffer, J. Am. Chem. Soc. 61, 363 (1939).
4. Д. Н. Андреев, ДАН 100, № 2, 263 (1955).
5. E. Warrick, J. Am. Chem. Soc. 68, 2455 (1946).
6. F. C. Whitmore, L. H. Sommer и др., J. Am. Chem. Soc. 68, 475 (1946).
7. L. H. Sommer, F. A. Mitch, G. M. Goldberg, J. Am. Chem. Soc. 71, 2746 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 7

М. М. КОТОН, Т. В. ШЕРЕМЕТЬЕВА и М. Г. ЖЕНЕВСКАЯ

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ *p*-ТРЕТИЧНОГО БУТИЛФЕНИЛМЕТАКРИЛАТА

СООБЩЕНИЕ 1

Эфиры метакриловой кислоты приобретают в последние годы все возрастающий как практический, так и теоретический интерес. Вопросу выяснения связи между строением и свойствами этих эфиров и получаемых из них полимеров посвящено большое число работ [1]. В этих работах подвергаются довольно детальному обследованию алкилметакрилаты и их производные. Вместе с тем в литературе почти полностью отсутствуют сведения об арилметакрилатах. Только в обзорной статье фирмы du Pont [2], опубликованной в 1936 г., даны константы мономеров фенил- и *o*-метилфенилметакрилатов, а также температуры размягчения их полимеров.

С целью частичного восполнения этого пробела мы синтезировали и охарактеризовали не описанный ранее *p*-трет. бутилфенилметакрилат (*p*-трет.БФМ), который получался обычным способом при взаимодействии *p*-трет.бутилфенола с хлорангидридом метакриловой кислоты

$$C_{10}H_{14}O + C_2H_5COCl \rightarrow C_{14}H_{18}O_2.$$

p-Трет.БФМ представляет собой кристаллическое вещество, хорошо растворимое в эфире, ацетоне, бензоле, хлороформе и горячем спирте, не растворимое в воде; т. пл. 34,5—35°; т. кип. 131—132° (4 *мм*)

Найдено %: С 77,25; Н 7,87
Вычислено %: С 77,06; Н 8,32

Бромное число найдено 72,72
Бромное число вычислено 73,25

p-Трет.БФМ легко полимеризуется. Полимеризация проводилась в запаянных ампулах в атмосфере азота, в присутствии перекиси бензоила (0,1; 0,5; 1; 5% от веса мономера) в воздушном термостате при ступенчатом подъеме температуры. Соблюдался следующий режим полимеризации: 24 *ч* при 60°; 24 *ч* при 80°; 24 *ч* при 100°; 24 *ч* при 120°.

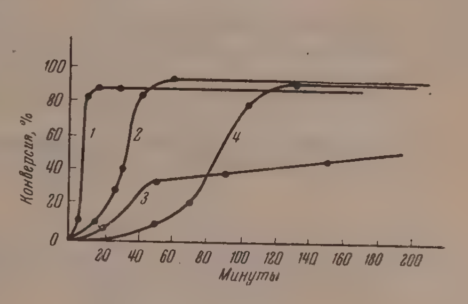
№ по пор.	Количество инициатора в вес. %	Степень конверсии в %	Характеристическая вязкость
1	0,1	85,7	2,5
2	0,5	90,6	2,25
3	1,0	88,4	0,6
4	5,0	88,5	0,58

Полимер *p*-трет. БФМ представляет собой прозрачное стеклообразное тело. Во всех опытах определялись степень конверсии (в процентах) переосаждением из ацетонового раствора в спирт, с последующим высушиванием до постоянного веса полимера, и характеристические вязкости переосажденных полимеров. Приводим таблицу с результатами отдельных опытов.

Как видно из приведенных данных, характеристическая вязкость, а следовательно, средний молекулярный вес с возрастанием количества инициатора уменьшается в 4 с лишним раза, конверсия при этом во всех

случаях не превышает 90%. Следовательно, не менее 10% мономера остается либо в неизмененном виде, либо в виде низкомолекулярных продуктов уплотнения. Были поставлены опыты по сравнению скорости полимеризации *p*-трет. БФМ с метилметакрилатом при 70 и 100°. Результаты опытов представлены на графике.

Как видно из графика, полимеризация *p*-трет. БФМ при 100° идет со значительно большей скоростью, чем полимеризация метилметакрилата (ММА). Так, за 15 *мин* конверсия достигает 89%, после чего остается неизмененной. При 70° сначала полимеризация идет со значительно большей скоростью, чем ММА, но после того, как конверсия достигает 40%, скорость полимеризации заметно падает, становясь меньшей, чем скорость полимеризации ММА. Мы полагаем, что это падение скорости полимеризации при сравнительно низкой конверсии (40%) *p*-трет. БФМ, а также большое количество остаточного мономера в конечном продукте блочной полимеризации можно объяснить наличием разветвленного заместителя в бензольном ядре и возникающими в связи с этим стерическими препятствиями. При возрастании вязкости полимеризата затрудняется диффузия мономера в полимер-мономерном агрегате и уменьшается вероятность столкновения мономера с макрорадикалами растущих полимерных цепей, что вызывает уменьшение скорости полимеризации.



Скорости полимеризации: 1 — раствор БФМ, 100°; 2 — ММА 100°; 3 — раствор БФМ, 70°; 4 — ММА, 70°

ВЫВОДЫ

1. Синтезирован и охарактеризован не описанный ранее *p*-трет.бутилфенилметакриловый эфир.

2. Показано, что блочная полимеризация этого эфира при температурах 60—120°, инициированная перекисью бензоила, протекает на 89—90%.

3. Высказано предположение, что большое количество остаточного мономера в конечном продукте объясняется наличием разветвленного заместителя в бензольном ядре и возникающими в связи с этим стерическими препятствиями.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
5.V.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Н. Рутовский и Я. С. Шур, Хим. пром. № 7—8, 6 (1936); D. E. Strain, R. G. Kennely, K. Dittmar, J. W. Crawford, Ind. Eng. Chem. 31, 382 (1939); J. of the Soc. of Ch. Ind. 68 (1949); P. Bieber, Bull. Soc. Chem. France 56 (1954); E. A. Hoff, D. W. Robinson, A. H. Wilbourn, J. Pol. Sci. 18, 161 (1955).
2. du Pont, Ind. Eng. Chem. 28, 1160 (1936).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 7

О. В. КИЛЬДИШЕВА, М. Г. ЛИНЬКОВА, С. С. ТАЙЦ и И. Л. КНУНЯНЦ

α-АЦИЛАМИНО-β-ГАЛОИДОАКРИЛОВЫЕ КИСЛОТЫ

СООБЩЕНИЕ 2. РЕАКЦИИ С АМИНАМИ И МЕРКАПТАНАМИ (НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ПЕНАЛЬДИНОВЫХ КИСЛОТ)

Ранее сообщалось [1*], что α, β-дигалоидо-α-ациламинопропионовые кислоты (I) при нагревании в инертных растворителях в отсутствие влаги легко отщепляют галоидоводород с образованием β-галоидо-α-ациламиноакриловых кислот (II)

$$\underset{\text{(I)}}{HalCH_2-\overset{\overset{Hal}{|}}{\underset{\underset{COOH}{|}}{C}}-NHCOR} \xrightarrow[-HHal]{\Delta} \underset{\text{(II)}}{HalCH=\underset{\underset{COOH}{|}}{C}\cdot NHCOR}$$

Дальнейшие исследования показали, что наиболее характерным свойством β-галоидо-α-ациламиноакриловых кислот является высокая подвижность атома галоида, аналогичная подвижности галоида в β-хлорвинилкетонах [2]. Так, при действии таких нуклеофильных реагентов, как амины, меркаптаны, происходит замещение галоида с образованием соответствующих производных акриловых кислот.

Легкость реакции β-галоидо-α-ациламиноакриловых кислот с нуклеофильными реагентами может быть объяснена сильной электрофильностью β-углеродного атома, являющейся следствием сопряжения в акриловой системе:

$$Hal-\overset{\delta+}{C}H=\underset{\underset{NHCOR}{|}}{C}-C\overset{\nearrow O}{\searrow OH}$$

Так, при действии оснований, таких как аммиак, анилин, пиперидин, на растворы эфиров β-галоидо-α-ациламиноакриловых кислот в спирте были получены метиловые эфиры β-амино- или β-ариламино-α-ациламиноакриловых кислот (таутомерные формы оснований Шиффа) (III)

$$HalCH=\underset{\underset{COOCH_3}{|}}{C}-NHCOR \xrightarrow[CH_3OH]{NH_2R'} R'NHCH=\underset{\underset{COOCH_3}{|}}{C}-NHCOR \quad \text{(III)}$$

$R = C_6H_5$; $R' = H$; т. пл. 144°

$R = C_6H_5$; $R' = C_5H_{11}$; т. пл. 127°

$R = R' = C_6H_5$; т. пл. 179—180°

$R = CH_2C_6H_5$; $R' = C_5H_{11}$; т. пл. 156°

---

* Сообщение 6, напечатанное в журнале «Изв. АН СССР, ОХН» за 1955 г. стр. 282, будет считаться первым сообщением этой серии работ.

Полученные соединения являются производными пенальдиновых кислот [-α-формил-N-ацилглицинов $\mathrm{O{=}CH{-}CH(COOH){-}NHCOR}$] и оказались идентичными с соединениями, полученными ранее конденсацией анилина или пиперидина с трудно доступными эфирами ацеталей пенальдиновых кислот [3].

При действии меркаптанов (этил- и бензилмеркаптана) на растворы эфиров β-галоидо-α-ациламиноакриловых кислот в жидком аммиаке были получены с высокими выходами метиловые эфиры β-алкилмеркапто-α-ациламиноакриловых кислот (IV).

$$\mathrm{HalCH{=}C(COOCH_3){-}NHCOR \xrightarrow[NH_3\ жидк.]{HSR'} R'SCH{=}C(COOCH_3){-}NHCOR}\quad \text{(IV)}$$

$R = C_6H_5$; $R' = CH_2C_6H_5$; т. пл. 107—108°

$R = R' = CH_2C_6H_5$; т. пл, 104—106°

β-Галоидо-α-ациламиноакриловые кислоты в отличие от эфиров и амидов этих кислот присоединяют меркаптаны гораздо с бо̀льшим трудом, что находит свое естественное объяснение в меньшей электрофильности β-углеродного атома в акриловых кислотах по сравнению с их эфирами.

Присутствие винилсульфидной группы в (IV) было подтверждено присоединением второй молекулы меркаптана с образованием тиоацеталей эфиров пенальдиновых кислот (V)

$$\mathrm{R'SCH{=}C(COOCH_3){-}NHCOR}\ \text{(IV)} \xrightarrow[NH_3\ жидк.]{HSR'} \mathrm{(R'S)_2CH{-}CH(COOCH_3){-}NHCOR}\ \text{(V)}$$

$$\mathrm{HalCH{=}C(COOCH_3){-}NHCOR} \xrightarrow[NH_3\ жидк.]{2\ мол\ HSR'} \text{(V)}$$

$R = R' = CH_2C_6H_5$, т. пл. 75°

$R = CH_2C_6H_5$, $R' = C_2H_5$, т. пл. 56°

Те же тиоацетали получались при действии избытка (2 *мол*) алкилмеркаптана непосредственно на эфиры β-галоидо-α-ациламиноакриловых кислот. Полученные тиоацетали эфиров пенальдиновых кислот (V) легко омылялись в соответствующие кислоты (VI), которые при действии диазометана вновь превращались в исходные эфиры (V)

$$\mathrm{(R'S)_2CH{-}CH(COOCH_3){-}NHCOR \underset{CH_2N_2}{\overset{NaOH}{\rightleftarrows}} (R'S)_2CH{-}CH(COOH){\cdot}NHCOR}\quad \text{(VI)}$$

$R' = C_2H_5$; $R = CH_2C_6H_5$; т. пл. 127—128°

$R' = R = CH_2C_6H_5$; т. пл. 120°

Кислота (VI) ($R = C_2H_5$; $R' = CH_2C_6H_5$) ранее получалась конденсацией этилмеркаптана с эфиром пенальдиновой кислоты [4]. Тиоацетали кислот (VI) оказались соединениями, довольно неустойчивыми; при нагревании

они легко отщепляли меркаптан с образованием β-алктио-α-ациламиноакриловых кислот (VII)

$$\begin{matrix} R'S \\ R'S \end{matrix}\!\!>\!CH-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}-NHCOR \xrightarrow[-HSR']{\Delta} R'SCH=\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}-NHCOR$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метиловый эфир β-амино-α-бензоиламиноакриловой кислоты (III) ($R=C_6H_5$; $R'=H$)

Исходный метиловый эфир β-хлор-α-бензоиламиноакриловой кислоты приготовлялся расщеплением 2-фенил-4-хлорметиленоксазолона-5 спиртом. 2 *г* (0,01 *мол*) оксазолона смешивали с 3 *мл* абсолютного метанола и прибавляли 1 каплю 10%-ного раствора поташа или метилата натрия. Через 10 *мин* все переходило в раствор; реакция на оксазолон отрицательная. Спирт удаляли в вакууме, остаток перекристаллизовывали из эфира или петролейного эфира. Получен метиловый эфир β-хлор-α-бензоиламиноакриловой кислоты с т. пл. 92—93°. Выход количественный; смешанная проба с эфиром, полученным диазометанированием α-бензоиламино-β-хлоракриловой кислоты, депрессии температуры плавления не дает. 0,48 *г* (0,002 *мол*) метилового эфира β-хлор-α-бензоиламиноакриловой кислоты смешивали с 5 *мл* 12%-ного метанольного раствора аммиака и оставляли на 2 дня при комнатной температуре. Спирт удаляли в вакууме; остаток перекристаллизовывали из воды или спирта; получили 0,3 *г* метилового эфира β-амино-α-бензоиламиноакриловой кислоты с т. пл. 144° (из спирта)

Найдено %: C 59,72; H 5,47; N 12,75
$C_{11}H_{12}O_3N_2$. Вычислено %: C 60,00; H 5,45; N 12,72

Полученный эфир растворяли в 2*N* HCl; с 2,4-динитрофенилгидразином дает гидразон с т. пл. 190—191° (из ледяной CH_3COOH), идентичный 2,4-динитрофенилгидразону метилового эфира α-формилгиппуровой кислоты [5]

Найдено %: N 17,2
$C_{17}H_{15}O_7N_5$ Вычислено %: N 17,4

Метиловый эфир β-фениламино-α-бензоиламиноакриловой кислоты (III) ($R=R'=C_6H_5$)

0,24 *г* (0,001 *мол*) метилового эфира β-хлор-α-бензоиламиноакриловой кислоты растворяли в 3 *мл* абсолютного метанола и обрабатывали 0,18 *г* (0,002 *мол*) анилина в 2 *мл* абсолютного метанола и оставляли на ночь. На следующий день спирт удаляли в вакууме. Остаток перекристаллизовывали из спирта. Получили 0,15 *г* метилового эфира β-фениламино-α-бензоиламиноакриловой кислоты с т. пл. 179°. Смешанная проба с образцом, полученным расщеплением 2-фенил-4-фениламинометиленоксазолона-5 метанолом в присутствии метилата натрия [6], депрессии температуры плавления не дает.

Метиловый эфир β-пиперидин-α-бензоиламиноакриловой кислоты (III)

($R=C_6H_5$, $R'=N$⟨ H ⟩)

0,24 *г* (0,001 *мол*) метилового эфира β-хлор-α-бензоиламиноакриловой кислоты в 3 *мл* абсолютного метанола смешивали с 0,17 *г* (0,002 *мол*) пи-

перидина. Через час спирт удаляли в вакууме, кристаллический остаток промывали водой. Получили 0,2 *г* метилового эфира β-пиперидин-α-бензоиламиноакриловой кислоты с т. пл. 127° (из спирта добавлением воды до начала кристаллизации). Смешанная проба с образцом, полученным действием пиперидина на метиловый эфир формилгиппуровой кислоты, депрессии температуры плавления не дает. Метиловый эфир β-пиперидин-α-бензоиламиноакриловой кислоты растворим в $2N$HCl, с 2,4-динитрофенилгидразином дает 2,4-динитрофенилгидразон, идентичный 2,4-динитрофенилгидразону, полученному из метилового эфира формилгиппуровой кислоты [5].

Метиловый эфир β-пиперидин-α-фенацетиламино-акриловой кислоты (III)

$$\left(R{=}CH_2C_6H_5;\ R'{=}N\langle H \rangle \right)$$

0,3 *г* (0,001 *мол*) метилового эфира β-бром-фенацетиламиноакриловой кислоты смешивали с 3 *мл* абсолютного метанола и прибавляли 0,17 *г* (0,002 *мол*) пиперидина. Получили 0,26 *г* метилового эфира β-пиперидин-α-фенацетиламиноакриловой кислоты с т. пл. 156° (из смеси метанол—эфир). Смешанная проба с образцом, полученным действием пиперидина на метиловый эфир α-формилфенацетуровой кислоты, депрессии температуры плавления не дает.

Метиловый эфир β-бензилтио-α-бензоиламино-акриловой кислоты (IV) ($R{=}C_6H_5$; $R'{=}CH_2C_6H_5$)

В раствор 0,3 *г* (0,0012 *мол*) метилового эфира β-хлор-α-бензоиламиноакриловой кислоты в жидком аммиаке вносили 0,16 *г* (0,0013 *мол*) бензилмеркаптана. Через два дня аммиак испаряли, остаток промывали водой. Получили 0,3 *г* метилового эфира β-бензилтио-α-бензоиламиноакриловой кислоты с т. пл. 107—108° (из этилацетата); выход 75%

Найдено %: C 65,78; H 5,17; S 9,62; N 4,08
$C_{18}H_{17}O_3NS$. Вычислено %: C 66,06; H 5,20; S 9,8; N 4,28

Анилид-β-бензилтио-α-бензоиламиноакриловой кислоты

В раствор 0,12 *г* амида калия в жидком аммиаке вносили 0,51 *г* (0,017 *мол*) анилида β-хлор-α-бензоиламиноакриловой кислоты и 0,5 *г* (0,024 *мол*) бензилмеркаптана. Через 2 дня аммиак испаряли, остаток промывали водой и эфиром. Получили 0,5 *г* анилида β-бензилтио-α-бензиламиноакриловой кислоты с т. пл. 191—192° (из метанола); выход 78%

Найдено %: C 71,11; H 5,29; S 8,11; N 6,89
$C_{23}H_{17}O_3NS$. Вычислено %: C 71,13; H 5,16; S 8,22; N 7,21

Анилид β-хлор-α-бензоиламиноакриловой кислоты

0,2 *г* 2-фенил-4-хлорметиленоксазолона-5 в 5 *мл* абсолютного эфира обрабатывали 0,18 *мл* CH_3COOH и 0,2 *мл* анилина в 2 *мл* абсолютного эфира. Через 30—40 *мин* осадок отфильтровывали, промывали водой, эфиром и перекристаллизовывали из $CHCl_3$; получили 0,13 *г* анилида β-хлор-α-бензоиламиноакриловой кислоты с т. пл. 195—196° (выход 46%)

Найдено %: C 63,07; H 4,65; N 9,57; Cl 12,88
$C_{16}H_{13}O_2N_2Cl$. Вычислено %: C 63,89; H 4,33; N 9,32; Cl 11,81

β-Бензилтио-α-бензоиламиноакриловая кислота

К раствору 0,4 *г* (0,002 *мол*) β-хлор-α-бензоиламиноакриловой кислоты в жидком аммиаке прибавляли 0,3 *г* (0,024 *мол*) бензилмеркаптана. Через два дня аммиак испаряли. Остаток растворяли в воде, и щелочной раствор экстрагировали эфиром, затем подкисляли 2*N* H_2SO_4. Получили 0,07 *г* β-бензилтио-α-бензоиламиноакриловой кислоты с т. пл. 204—205° (из абсолютного спирта); выход 11,3%. Температура плавления β-бензилтио-α-бензоиламиноакриловой кислоты, полученной ранее [7] действием бензилмеркаптана на 2-фенил-4-этоксиметиленоксазолон, 205—206°

Найдено %: C 64,76; H 4,93; S 10,15
$C_{17}H_{15}O_3NS$. Вычислено %: C 64,76; H 4,76; S 10,22

Метиловый эфир-β-бензилтио-α-фенацетиламино-акриловой кислоты (IV) ($R=R'=CH_2C_6H_5$)

а) В раствор 1,5 *г* (0,005 *мол*) метилового эфира β-бром-α-фенацетиламиноакриловой кислоты в 25 *мл* жидкого аммиака вносили 0,62 *г* (0,005 *мол*) бензилмеркаптана. Через 24 *ч* аммиак испаряли, остаток промывали водой. Получили метиловый эфир β-бензилтио-α-фенацетиламиноакриловой кислоты с т. пл. 104—106° (из эфира); выход 86%

Найдено %: C 66,83; H 5,93; S 9,33; N 4,24
Вычислено %: C 66,86; H 5,57; S 9,38; N 4,10

б) β-бензилтио-α-фенацетиламиноакриловая кислота, полученная омылением эфира, описанного в способе «а», обрабатывалась эфирным раствором диазометана. Получили метиловый эфир, идентичный эфиру, полученному по способу «а».

β-Бензилтио-α-фенацетиламиноакриловая кислота

0,2 *г* метилового эфира β-бензилтио-α-фенацетиламиноакриловой кислоты смешивали с 1,5 *мл* CH_3OH и прибавляли 1 *мл* 2*N* NaOH в CH_3OH. Через 24 *ч* спирт упаривали при комнатной температуре, остаток растворяли в 2 *мл* воды, отфильтровывали, фильтрат подкисляли 2*N* H_2SO_4. Получили β-бензилтио-α-фенацетиламиноакриловую кислоту с т. пл. 176—178° (из спирта)

Найдено %: C 65,39; H 5,32; S 9,74
$C_{18}H_{17}O_3NS$. Вычислено %: C 66,05; H 5,20; S 9,8

Метиловый эфир β,β-дибензилмеркапто-α-фенацетил-аминопропионовой кислоты (V) ($R=R'=CH_2C_6H_5$)

а) 5 *г* метилового эфира β-бром-α-фенацетиламиноакриловой кислоты растворяли в 25 *мл* жидкого аммиака и прибавляли 4,28 *г* (2 эквивалента) бензилмеркаптана. Через 24 *ч* аммиак испаряли, остаток промывали водой. Получили метиловый эфир β, β-дибензилмеркапто-α-фенацетиламинопропионовой кислоты с т. пл. 75° (из 50% спирта или эфира); выход количественный

Найдено %: C 66,75; H 5,83; S 13,40
$C_{26}H_{27}S_2O_3N$. Вычислено %: C 67,09; H 5,81; S 13,75

б) 0,1 *г* метилового эфира β-бензилтио-β-фенацетиламиноакриловой кислоты растворяли в жидком аммиаке и обрабатывали бензилмеркаптаном. Получили метиловый эфир β, β-дибензилтио-α-фенацетиламинопропионовой кислоты, идентичный метиловому эфиру, описанному выше.

β,β-Диэтилтио-α-фенацетиламинопропионовая кислота

2,2 *г* метилового эфира-β-бром-α-фенацетиламиноакриловой кислоты растворяли в 20 *мл* жидкого аммиака и прибавляли 1 *г* этилмеркаптана (2 эквивалента). Через 24 *ч* аммиак испаряли, остаток растворяли в эфире, нерастворимый осадок отфильтровывали и промывали водой; получили 0,18 *г* амида β,β-диэтилтио-α-фенацетиламинопропионовой кислоты с т. пл. 167—169° (из этилацетата)

Найдено %: C 55,42; H 6,81; S 19,16; N 8,87
$C_{15}H_{22}N_2O_2S_2$. Вычислено %: C 55,2; H 6,74; S 19,0; N 8,5

Эфирный раствор упаривали досуха. Остаток 2,4 *г* омыляли 1*N* NaOH в CH_3OH (комнатная температура 24 *ч*), затем спирт удаляли, остаток растворяли в воде и подкисляли 2*N* H_2SO_4. Выпавший маслянистый осадок извлекали эфиром. Эфирный экстракт дважды промывали насыщенным раствором $NaHCO_3$. Щелочной раствор подкисляли 2*N* H_2SO_4. Получили 1,8 *г* β,β-диэтилтио-α-фенацетиламинопропиновой кислоты с. пл. 127—128° (из 50% спирта); т. пл. β,β-диэтилтио-α-фенацетиламинопропионовой кислоты, полученной действием этилмеркаптана на метиловый эфир α-формилфенацетуровой кислоты 130—131° [8]

β-Этилтио-α-фенацетиламиноакриловая кислота

β,β-Диэтилтио-α-фенацетиламинопропионовую кислоту нагревали до 70—80°. Получили β-этилтио-α-фенацетиламиноакриловую кислоту с т. пл. 167°. Температура плавления β-этилтио-α-фенацетиламиноакриловой кислоты, полученной омылением 2-бензил-4-этилтиометиленоксазолона, 167—168° [9].

ВЫВОДЫ

Показано, что производные трудно доступных пенальдиновых кислот, в частности, основания Шиффа и тиоацетали пенальдиновых кислот, могут получаться реакцией β-галоидо-α-ациламиноакриловых кислот с различными нуклеофильными реагентами, такими, как аммиак, пиперидин, анилин, бензил и этилмеркаптаны.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
4.IV. 1956
Дополнения и исправления внесены
28.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. О. В. Кильдишева, М. Г. Линьков и И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 282.
2. Н. К. Кочетков, Усп. хим. 24, 32 (1955); А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, Изв. АН СССР, ОХН 1951, 687.
3. O. Süs, Ann. 561, 38 (1948); 571, 201 (1951).
4. The Chemistry of Penicillin, 813 (1949).
5. Там же, 825 (1949).
6. С. Лурье, Х. Мамнофе и Х. Равикович, ЖОХ 21, 1308 (1951).
7. The Chemistry of Penicillin, 819 (1949).
8. Там же, 508 (1949).
9. Там же, 508, 816 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 7

И. Л. КНУНЯНЦ и Н. П. ГАМБАРЯН

ИЗОМЕРНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ЛАКТАМОВ β-АМИНОКИСЛОТ В ДИГИДРОКАРБОСТИРИЛЫ

В предыдущем сообщении [1] было показано, что замещенные амиды β-галоидогидрокоричной кислоты при обработке амидами калия или натрия в жидком аммиаке образуют соответствующие азетидиноны-2. Представлялось интересным получить этим же путем азетидиноны-2 с заместителем в положении 3, допускающим дальнейшее введение ациламиногруппировки, имеющейся в β-лактамной части молекулы пенициллина.

Наиболее доступным казался синтез 1,4-дифенил-3-бромазетидинона-2 (I), который действительно удалось получить почти с количественным выходом при обработке анилида α,β-дибромгидрокоричной кислоты амидами калия, натрия или едким натром в жидком аммиаке

$$\begin{matrix} C_6H_5CHBrCHBr \\ \mid \\ C_6H_5NH-C=O \\ (I) \end{matrix} \xrightarrow{-HO_2} \begin{matrix} C_6H_5CH-CHBr \\ \mid \quad\quad \mid \\ C_6H_5N-C=O \end{matrix} \ (I)$$

Строение 1,4-дифенил-3-бромазетидинона-2 доказывалось восстановлением его в 1,4-дифенилазетидинон-2 при длительном кипячении с цинковой пылью в этаноле. 1,4-Дифенилазетидинон-2 оказался исключительно устойчивым; он не изменяется при продолжительном кипячении с концентрированной соляной кислотой и 3N водной щелочью, а также при действии амида калия в жидком аммиаке.

Под действием концентрированной серной кислоты на холоду 1,4-дифенил-3-бромазетидинон-2 подвергается своеобразному превращению, изомеризуясь в 3-бром-4-фенилдигидрокарбостирил (II). Аналогичному превращению подвергается 1,4-дифенилазетидинон-2, изомеризующийся в 4-фенилдигидрокарбостирил (III), идентичный продукту восстановления (II) цинковой пылью в этаноле. Строение (II) и (III) доказывается образованием описанного в литературе [2] 4-фенилкарбостирила IV при дегидробромировании (II) и окислении (III) хромовым ангидридом в ледяной уксусной кислоте.

$$\begin{matrix} C_6H_5CH-CHBr \\ \mid \quad\quad \mid \\ C_6H_5N-C=O \\ (I) \end{matrix} \xrightarrow{H_2SO_4} \text{(II)}\ \text{3-бром-4-фенилдигидрокарбостирил: } C_6H_4(CH(C_6H_5)-CHBr-C(=O)-NH) \xrightarrow{KOH} \text{(IV)}\ C_6H_4(C(C_6H_5)=CH-C(=O)-NH)$$

$$\text{(I)} \xrightarrow{Zn} \begin{matrix} C_6H_5CH-CH_2 \\ \mid \quad\quad \mid \\ C_6H_5N-C=O \end{matrix} \xrightarrow{H_2SO_4} \text{(III)}\ C_6H_4(CH(C_6H_5)-CH_2-C(=O)-NH) \xrightarrow{O_2} \text{(IV)}; \quad \text{(II)} \xrightarrow{Zn} \text{(III)}$$

Механизм изомеризации можно представить следующим образом:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH - CHX \\ \quad | \qquad\quad | \\ C_6H_5N — C=O \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} C_6H_5CH = CX \\ \qquad\qquad | \\ C_6H_5NH - C = O \end{array} \rightarrow$$

C_6H_5, CH, CHX, C = O, NH

Превращение β-лактамов в амиды ненасыщенных кислот казалось нам вполне возможным, так как оно аналогично общеизвестному превращению β-аминокислот в непредельные кислоты. Правильность этого предположения была подтверждена на примерах 1-циклогексил-4-фенил-, 1-бензил-4-фенил,- 1-фенил-4-метил- и 1-фенил-4,4-диметилазетидинона-2, которые при обработке концентрированной серной кислотой превращаются в амиды соответствующих α,β-непредельных кислот

$$\begin{array}{l} \quad R \\ \quad | \\ R'CH — CH_2 \\ \quad | \qquad\quad | \\ R''N — C=O \end{array} \xrightarrow{H_2SO_4} \begin{array}{l} \quad R \\ \quad | \\ R'CH = CH \\ \qquad\quad | \\ R''NH - C = O \end{array}$$

Циклизация ариламидов ненасыщенных кислот описана на примерах образования диметилзамещенных дигидрокарбостирилов при действии хлористого алюминия на анилид, *o*- и *p*-толуидиды [3] и мезитиламид [4] β,β-диметилакриловой кислоты. Однако 4-фенилдигидрокарбостирилы этим путем получить не удается, так как анилид и *p*-толуидид коричной кислоты в этих условиях отщепляют бензол и образуют карбостирил [3].

C_6H_5, CH, CH, C=O, NH → [C_6H_5, CH, CH_2, C=O, NH] → CH, CH, C=O, NH $+ C_6H_5$

Имеется также одно указание на подобного же рода циклизацию под действием концентрированной серной кислоты, а именно: анилид β, β-дифенилакриловой кислоты при нагревании с концентрированной серной кислотой образует 4,4-дифенилдигидрокарбостирил [5].

Наши опыты показали, что в условиях изомеризации 1,4-дифенилазетидинона-2 под действием концентрированной серной кислоты на холоду анилид коричной кислоты циклизуется в 4-фенилдигидрокарбостирил нормально, без отщепления бензола. Таким образом, можно считать установленным, что изомеризация β-лактамов в замещенные дигидрокарбостирилы протекает через стадию образования ненасыщенного амида.

По аналогичному механизму протекает циклизация β-хлоргидрокоричной кислоты в 4-фенилдигидрокарбостирил

C_6H_5, ClCH, CH_2, C=O, NH → C_6H_5, CH, CH, C=O, NH → C_6H_5, CH, CH_2, C=O, NH

При растворении анилида β-хлоргидрокоричной кислоты в концентрированной серной кислоте на холоду бурно выделяется хлористый во-

дород. Если прекратить реакцию через 15—20 *мин*, то удается выделить анилид коричной кислоты, однако при более продолжительном воздействии образуется 4-фенилдигидрокарбостирил. При обработке циклогексиламида β-хлоргидрокоричной кислоты, концентрированной серной кислотой, хлористый водород отщепляется намного медленнее и образуется циклогексиламид коричной кислоты.

Промежуточное образование ненасыщенного амида при циклизации анилидов β-хлоргидрокоричной кислоты в 4-фенилдигидрокарбостирил, по-видимому, является специфичным для анилидов коричных кислот, так как, по данным Майера, Цютфена и Филиппа [6], ариламиды β-хлормасляной и β-хлорпропионовой кислот при обработке их хлористым алюминием непосредственно циклизуются в замещенные карбостирилы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,4-Дифенил-3-бромазетидинон-2 (I)

а) К раствору 0,82 *г* (0,02 *мол*) едкого натра в жидком аммиаке прибавляли 7,7 *г* (0,019 *мол*) анилида α, β-дибромгидрокоричной кислоты (XIII). На следующий день аммиак выпаривали, остаток промывали водой. Получено 5,8 *г* (96%) (I) с т. пл. 203—204° (из спирта)

Найдено %: C 59,86; H 4,86
$C_{15}H_{12}ONBr$. Вычислено %: C 59,63; H 4,63

При 20-часовом кипячении с цинковой пылью в спирте 1,4-дифенил-3-бромазетидинон-2 количественно превращается в 1,4-дифенилазетидинон-2 с т. пл. 153—154°. Смешанная проба с заведомым 1,4-дифенилазетидиноном-2 не дает депрессии температуры плавления.

б) К раствору 0,42 *г* (0,0075 *мол*) амида калия в жидком аммиаке прибавляли 2,9 *г* (0,0075 *мол*) (XIII). Получено 1,95 *г* (85,5%) 1,4-дифенил-3-бромазетидинона-2. С амидом натрия выход (I) достигает 78,2% от теорет.

В отличие от замещенных амидов β-галоидогидрокоричной кислоты, не несущих атома брома в положении 3, (I) образуется также и при обработке анилида α, β-дибромгидрокоричной кислоты жидким аммиаком. Суспензию 0,5 *г* (0,0165 *мол*) (XIII) в жидком аммиаке выдерживали, время от времени перемешивая, 2 недели. Получено 0,15 *г* (38%) кристаллов с т. пл. 203—204°, идентичных (I). При обработке (XIII) спиртовым раствором едкого кали или натра образуется смесь цис- и транс-изомеров α-бромкоричной кислоты.

1-Фенил-4-метилазетидинон-2 (V)

Анилид β-броммасляной кислоты получали обычным способом из хлорангидрида β-броммасляной кислоты и анилина в эфирном растворе; выход 87 %.

Найдено %: N 5,78
$C_{10}H_{12}NOBr$. Вычислено %: N 5,78

К раствору 1,15 *г* (0,029 *мол*) амида натрия в жидком аммиаке прибавили 5,8 *г* (0,024 *мол*) анилида β-броммасляной кислоты. На следующий день аммиак выпаривали, к остатку добавляли воды, экстрагировали его эфиром и перегоняли. Получено 1 *г* (26,4%) (V) с т. кип. 138—140° (3 *мм*) и 2,2 *г* (58%) анилида кротоновой кислоты.

Найдено %: N 8,69
$C_{10}H_{11}NO$. Вычислено %: N 8,68

1-Фенил-4,4-диметилазетидинон-2 (VI)

Анилид β-бромизовалериановой кислоты получали из хлорангидрида β-бромизовалериановой кислоты и анилина в эфирном растворе; выход 79%

Найдено %: N 5,38
$C_{11}H_{14}NOBr$. Вычислено %: N 5,46

К раствору 0,27 *г* амида калия в жидком аммиаке прибавляли 1,01 *г* анилида β-бромизовалериановой кислоты. Через несколько часов аммиак выпаривали и остаток промывали водой, а затем горячим гептаном. Получено 0,47 *г* (68%) анилида β, β-диметилакриловой кислоты и из раствора гептана — 0,19 *г* (27,5%) (VI) с т. пл. 43—45° (из гептана)

Найдено %: N 8,04
$C_{11}H_{13}NO$. Вычислено %: N 8,00

Анилиды цис- и транс-α-бромкоричных кислот (VII) и (VIII)

а) К раствору 0,1 *г* едкого кали в абсолютном спирте прибавляли 0,4 *г* анилида α, β-дибромгидрокоричной кислоты. Через 20 *мин* добавляли воды и дробной перекристаллизацией из спирта выделяли:

1) 0,25 *г*(83%) анилида α-бромкоричной кислоты с т. пл. 151—152° (VII).

Найдено %: C 58,71; H 3,93; N 4,53
$C_{15}H_{12}ONBr$. Вычислено %: C 59,63; H 3,97; N 4,63

При 15-часовом кипячении (VII) с цинковой пылью в этаноле образуется анилид коричной кислоты с т. пл. 150—151° (68%).

2) 0,036 *г* (12%) анилида α-бромкоричной кислоты с т. пл. 77—78°, (VIII). В литературе [7] для анилида α-бромкоричной кислоты приводится т. пл. 80°

Найдено %: C 59,20; H 4,14
$C_{15}H_{12}ONBr$. Вычислено %: C 59,63; H 3,97

б) К раствору 0,1 *г* едкого натра в метиловом спирте прибавляли 0,4 *г* (XIII). Через 20 *мин* добавляли воды и дробной перекристаллизацией из спирта выделяли 0,16 *г* (53%) (VII) и 0,14 *г* (47%) (VIII).

Изомеризация 1,4-дифенилазетидинона-2 в 4-фенилдигидрокарбостирил (III)

1 *г* 1,4-дифенилазетидинона-2 растворяли в 5 *мл* концентрированной серной кислоты. На следующий день разбавляли водой и выпавшие кристаллы отфильтровывали. Получено 0,4 *г* (40%) кристаллов с т. пл. 177—178° (из абсолютного спирта)

Найдено %: N 6,23
$C_{15}H_{13}ON$. Вычислено %: N 6,28

При окислении (III) хромовым ангидридом в ледяной уксусной кислоте образуются кристаллы с т. пл. 255—256° (из спирта). В литературе для 4-фенилдигидрокарбостирила приводится т. пл. 259°.

Изомеризация 1,4-дифенил-3-бромазетидинона-2 в 3-бром-4-фенилдигидрокарбостирил (II)

0,8 *г* (I) растворяли в 5 *мл* концентрированной серной кислоты. На следующий день разбавляли водой и выпавшие кристаллы отфильтровывали. Получено 0,58 *г* (72,5%) 3-бром-4-фенилдигидрокарбостирила с т. пл. 164—165° (из спирта)

Найдено %: C 59,10; H 4,11; Br 26,47; N 4,56
$C_{15}H_{12}ONBr$. Вычислено %: C 59,63; H 3,97; Br 26,4; N 4,63

При 12-часовом кипячении (II) с цинковой пылью в этаноле образуются кристаллы с т. пл. 177—178°, идентичные 4-фенилдигидрокарбостирилу (III).

4-Фенилкарбостирил (IV)

а) Смесь 0,3 *г* (0,001 *мол*) (II) и 5 *мл* 0,5 *N* спиртового едкого кали нагревали полчаса на водяной бане, затем разбавляли водой и выпавшие кристаллы отфильтровывали. Получено 0,2 *г* (91%) 4-фенилкарбостирила с т. пл. 257—258° (из спирта). В литературе для 4-фенилкарбостирила приводится т. пл. 259° [2].

б) 0,15 *г* (0,0005 *мол*) (III) суспензировали в 2 *мл* ледяной уксусной кислоты и постепенно прибавляли 0,4 *г* хромового ангидрида. Через 20 *мин* добавляли воды, выпавшие кристаллы отфильтровывали и перекристаллизовывали из абсолютного спирта. Получены кристаллы с т. пл. 256—257°, не дающие депрессии температуры плавления с 4-фенилкарбостирилом, полученным дегидробромированием (II).

Циклизация анилида коричной кислоты в 4-фенилдигидрокарбостирил

1 *г* анилида коричной кислоты растворяли в 3 *мл* концентрированной серной кислоты. На следующий день добавляли воды и выпавший осадок отфильтровывали. Получено 0,4 *г* (40%) кристаллов с т. пл. 177—178°, идентичных 4-фенилдигидрокарбостирилу.

Циклизация анилида β-хлоргидрокоричной кислоты

а) 1 *г* анилида β-хлоргидрокоричной кислоты растворяли в 2 *мл* концентрированной серной кислоты. Через 20 *мин* разбавляли водой и отфильтровывали кристаллы с т. пл. 150—151° (из спирта), идентичные анилиду коричной кислоты.

б) 2,6 *г* (0,01 *мол*) анилида β-хлоргидрокоричной кислоты растворяли в 6 *мл* концентрированной серной кислоты. Наблюдалось бурное выделение хлористого водорода. На следующий день разбавляли водой и отфильтровывали. Получено 0,85 *г* (38,6%) кристаллов с т. пл. 177—178°, идентичных 4-фенилдигидрокарбостирилу.

Циклогексиламид коричной кислоты (IX)

а) 0,1 *г* 1-циклогексил-4-фенилазетидинона-2 растворяли в 1 *мл* концентрированной серной кислоты. На следующий день разбавляли водой и выпавшие кристаллы отфильтровывали. Получено 0,095 *г* (95%) кристаллов с т. пл. 173—174°, идентичных циклогексиламиду коричной кислоты.

б) 0,4 *г* циклогексиламида β-хлоргидрокоричной кислоты растворяли в 2 *мл* концентрированной серной кислоты. Через час разбавляли водой и отфильтровывали выпавшие кристаллы. Получено 0,2 *г* (55%) кристаллов с т. пл. 171—172° (из спирта), идентичных (IX).

Анилид β,β-диметилакриловой кислоты (X)

а) 0,4 *г* 1-фенил-4,4-диметилазетидинона-2 растворяли в 2 *мл* концентрированной серной кислоты. На следующий день разбавляли водой и отфильтровывали выпавшие кристаллы. Получено 0,24 *г* ([illegible]%) кристаллов с т. пл. 125—126° (из спирта), идентичных анилиду β, β-диметилакриловой кислоты.

б) К раствору 0,08 *г* едкого натра в метиловом спирте прибавляли 0,1 *г* анилида β-бромизовалериановой кислоты. На следующий день добавляли воды и отфильтровывали [illegible] *г* (87%) кристаллов с т. пл. 125—126°, идентичных (X).

Анилид кротоновой кислоты (XI)

а. 0.5 г 1-фенил-4-метилазетидинона-2 растворяли в 1.5 мл концентрированной серной кислоты. На следующий день разбавляли водой и отфильтровывали выпавшие кристаллы с т. пл. 114—115°, идентичные анилиду кротоновой кислоты.

б. К раствору 0.06 г едкого натра в метиловом спирте добавляли 0.24 г анилида β-броммасляной кислоты. Через 15 мин добавляли воды и отфильтровывали 0.11 г (68%) кристаллов с т. пл. 114—115°, идентичных (XI).

Бензиламид коричной кислоты (XII)

1.4 г 1-бензил-4-фенилазетидинона-2 растворяли в 6 мл концентрированной серной кислоты. На следующий день разбавляли водой и отфильтровывали выпавшие кристаллы с т. пл. [illegible] (из спирта), идентичные (XII).

ВЫВОДЫ

1. Показано, что 4-фенилазетидиноны-2 при действии серной кислоты изомеризуются в 4-фенил-3,4-дигидрокарбостирилы.
2. Ряд N-замещенных азетидинонов при действии концентрированной серной кислоты превращается в амиды α, β-непредельных кислот.
3. Доказано, что изомеризация N-арилазетидинонов в 4-фенил-3,4-дигидрокарбостирилы проходит через стадию образования амидов α, β-ненасыщенных кислот.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
4.IV.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Кнунянц и Н. П. Гамбарян, Изв. АН СССР, ОХН 1955, [illegible]
2. R. Camps, Ar. 237, 683 (1899).
3. J. Colonge, R. Chambard, Bull. 982 (1953).
4. L. I. Smith, W. W. Prichard, J. Am. chem. Soc. 62, [illegible]
5. П. А. [illegible] и А. С. [illegible], ЖОХ 22, [illegible]
6. F. Mayer, L. Zütphen, W. Philipps, Ber. 60, [illegible]
7. R. Anschütz, C. C. Selden, Ber. 20, 1382 (1887).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 7

И. Н. НАЗАРОВ и А. В. СЕМЕНОВСКИЙ

ПРОСТРАНСТВЕННЫЙ ФАКТОР В РЕАКЦИЯХ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Изучая направленность реакций хлорметилирования и бромметилирования ароматических углеводородов (толуола, этилбензола, кумола и трет.бутилбензола) [1], мы столкнулись с пространственным влиянием заместителей в ароматическом ядре на соотношение образующихся при этом орто- и пара-изомеров. Так, при галоидметилировании толуола образуется 52% орто-изомеров, галоидметилирование этилбензола дает ~24% орто-изомеров, продукт галоидметилирования кумола (изопропилбензола) содержит лишь ~13% орто-производных, а в случае трет.бутилбензола обнаружить орто-изомер не удалось.

Резкое уменьшение содержания орто-изомеров и соответствующее увеличение пара-изомеров при переходе от толуола к этилбензолу, кумолу и трет.бутилбензолу, несомненно, является следствием стерического влияния заместителей, с увеличением объема которых усиливается экранирование соседних орто-положений, и реакция галоидметилирования направляется поэтому в пара-положение. Аналогичные наблюдения отмечались ранее на примере нитрования этого ряда углеводородов [2], а также в некоторых случаях галоидирования и пропилирования [3]. Однако, как правило, при этом использовались отрывочные экспериментальные данные из разных работ разных авторов, где соотношение орто-, мета- и пара-изомеров определялось разными методами. Поэтому, наряду с отсутствием некоторых интересных данных о стерическом влиянии заместителей, например для галоидирования, имеются результаты, противоречащие друг другу. Например есть указания, что при нитровании кумола образуется 86% пара- и 14% орто-изомера [4], в то время как нитрование трет. бутилбензола дает смесь, содержащую 77% пара- и 23% орто-изомера [5]. На основании же пространственных соображений следует ожидать, что при нитровании трет. бутилбензола произойдет дальнейшее снижение содержания орто-изомера по сравнению с кумолом.

Таким образом возникла настоятельная необходимость провести систематическое исследование стерического влияния заместителей в ароматических углеводородах на направленность реакций электрофильного замещения, что имеет существенное значение для выяснения механизма и закономерностей этих важных реакций.

Настоящая работа посвящена исследованию соотношений орто- и пара-изомеров, образующихся при нитровании, хлорировании, бромировании и йодировании толуола, этилбензола и кумола. Количественное соотношение образующихся при этом орто-и пара-изомеров устанавливалось методом окисления, успешно примененным нами ранее [1] в случае реакций галоидметилирования. Этот метод основан на том, что хромовый ангидрид гладко окисляет лишь мета- и пара-изомеры в соответствующие замещенные бензойные кислоты, в то время как орто-изомеры в этих условиях полностью разрушаются. Поэтому, проведя сравнительное окисление

хромовым ангидридом в идентичных условиях чистого пара-изомера и исследуемой смеси орто- и пара-изомеров, можно с достаточной точностью определить количественное соотношение этих изомеров в данной смеси. Количество пара-изомера определяется при этом непосред-

Таблица 1

Количества орто- и пара-изомеров, образующихся при нитровании ароматических углеводородов

Исходный углеводород	Образование изомеров в %	
	пара-изомер	орто-изомер
$C_6H_5CH_3$	32,5	67,5
$C_6H_5CH_2CH_3$	44,4	55,6
$C_6H_5CH(CH_3)_2$	60,5	39,5

Таблица 2

Количества орто- и пара-изомеров, образующихся при хлорировании ароматических углеводородов

Исходный углеводород	Образование изомеров в %	
	пара-изомер	орто-изомер
$C_6H_5CH_3$	36	64
$C_6H_5CH_2CH_3$	50	50
$C_6H_5CH(CH_3)_2$	63,2	36,8

Таблица 3

Количества орто- и пара-изомеров, образующихся при бромировании ароматических углеводородов

Исходный углеводород	Образование изомеров в %	
	пара-изомер	орто-изомер
$C_6H_5CH_3$	58,5	41,5
$C_6H_5CH_2CH_3$	82	18
$C_6H_5CH(CH_3)_2$	89	11

Таблица 4

Количества орто- и пара-изомеров, образующихся при йодировании ароматических углеводородов

Исходный углеводород	Образование изомеров в %	
	пара-изомер	орто-изомер
$C_6H_5CH_3$	60	40
$C_6H_5CH_2CH_3$	95	5
$C_6H_5CH(CH_3)_2$	100	0

Таблица 5

Количества орто- и пара-изомеров, образующихся при хлорметилировании ароматических углеводородов

Исходный углеводород	Образование изомеров в %	
	пара-изомер	орто-изомер
$C_6H_5CH_3$	48,3	51,7
$C_6H_5CH_2CH_3$	77,3	22,7
$C_6H_5CH(CH_3)_2$	87,2	12,8

Таблица 6

Количества орто- и пара-изомеров, образующихся при бромметилировании ароматических углеводородов

Исходный углеводород	Образование изомеров в %	
	пара-изомер	орто-изомер
$C_6H_5CH_3$	48,3	51,7
$C_6H_5CH_2CH_3$	75,7	24,3
$C_6H_5CH(CH_3)_2$	86,7	13,3

ственно на основании выхода пара-замещенной бензойной кислоты (в случае мета-изомера — мета-замещенной бензойной кислоты), а количество орто-изомера вычисляется на основании разницы в выходах пара-замещенной бензойной кислоты при окислении чистого пара-изомера и исследуемой смеси орто- и пара-изомеров. Описанный метод количественного определения орто-, мета- и пара-изомеров дополнялся окислением исследуемой смеси разбавленной азотной кислотой

при высокой температуре (~200°) [6], при котором гладко окисляются не только мета- и пара-, но и орто-изомеры, образуя с высоким выходом соответствующие замещенные бензойные кислоты, подвергавшиеся непосредственному разделению. Такое окисление, однако, не дало положительных результатов в случае йодпрозводных, очевидно, из-за проходящего в этих условиях частичного окисления йода в ароматическом ядре. Образующиеся при нитровании указанных углеводородов в небольших количествах мета-изомеры не определялись. В таблицах представлены полученные результаты по распределению орто- и пара-изомеров при нитровании, хлорировании, бромировании и йодировании толуола, этилбензола и кумола.

Для сравнения приводятся также полученные нами ранее [1] данные по распределению орто- и пара-изомеров при галоидметилировании толуола, этилбензола и изопропилбензола.

Таблица 7

Количество орто-изомера в процентах при галоидировании

Исходный углеводород	Хлорирование	Бромирование	Йодирование
$C_6H_5CH_3$	64	41,5	40
$C_6H_5CH_2CH_3$	50	18	5
$C_6H_5CH(CH_3)_2$	36,8	11	0

Из сопоставления полученных результатов с рядом имеющихся в литературе данных следует, что примененный нами ранее на примере галоидметилирования метод установления соотношения образующихся орто- и пара-изомеров может быть с успехом распространен также на случаи нитрования и галоидирования ароматических углеводородов. Сравнивая соотношения изомеров, образующихся при хлорировании, бромировании и йодировании толуола, этилбензола и кумола, можно видеть, что в зависимости от галоидирующего агента количества орто-изомера (соответственно пара-изомера) довольно сильно изменяются.

Это закономерное понижение количества образующегося орто-изомера с ростом объемности галоида-заместителя, очевидно, также связано с возрастанием пространственных затруднений в орто-положении. Это явление впервые констатировал Голлеман [7], составивший ряд, в котором вступающие группы расположены по принципу возрастания эффективного размера, или, что то же, возрастания препятствий к вступлению в орто-положение: Cl, NO_2, Br, SO_3H.

Таблица 8

Распределение орто- и пара-изомеров при хлорировании ароматических соединений при помощи хлора и хлорного железа

Исходное соединение	Образование орто- и пара-изомеров в %			
	действие хлора		действие $FeCl_3$	
	орто-изомер	пара-изомер	орто-изомер	пара-изомер
$C_6H_5CH_3$	58	42	12	88
C_6H_5Cl	46	54	11	88
C_6H_5Br	42	51	13	87

Рассмотрение соотношений образующихся изомеров имеет значение для выяснения механизма реакций, так как при реакции с участием одного и того же атакующего агента естественно ожидать образования изомеров в одном и том же соотношении. Было показано [8], что нитрование толуола азотной кислотой и ацетилнитратом ведет к смеси изомеров одного и того же состава.

Позднее было установлено, что, как в случае азотной кислоты, так и в случае нитрующей смеси, нитрующим агентом является нитроний-катион $^+NO_2$. С другой стороны, было найдено [9], что хлорирование толуола и галоидбензолов элементарным хлором резко отличается по картине соотношения образующихся изомеров от хлорирования при помощи хлорного железа (без хлора). В последнем случае процесс идет с обра-

зованием главным образом пара-изомера и имеет иной механизм, чем в случае прямого галоидирования.

Располагая простым и быстрым методом определения соотношения орто- и пара-изомеров, образующихся как при нитровании, так и при галоидировании ароматических углеводородов, мы предприняли исследование возможности изменения состава образующейся смеси в зависимости от методов нитрования или галоидирования. Кроме нитрования при помощи нитрующей смеси, описанного выше, проводилось нитрование углеводородов концентрированной азотной кислотой и нитратом меди в уксусном ангидриде [10]. Было установлено, что и в том и в другом случае образуется смесь того же состава, как и при нитровании нитрующей смесью. Этот результат говорит о том, что, очевидно, все упомянутые методы нитрования имеют общий нитрующий агент (нитроний-катион). Бромирование толуола при помощи диоксандибромида привело к образованию смеси изомеров того же соотношения, что и в случае бромирования толуола бромом. Это также говорит об общности бромирующего агента в этих двух случаях, т. е. бромирование диоксандибромидом сопровождается его диссоциацией с образованием брома. Этот механизм галоидирования резко отличается от упомянутого выше механизма хлорирования при помощи хлорного железа, где хлорирующим агентом является само хлорное железо (или его комплексы), сильно отзывающееся на стерическое влияние заместителей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нитрование ароматических углеводородов нитрующей смесью

а) К 46 *г* толуола при перемешивании в течение 1 *ч*, 50 *мин* прибавлена нитрующая смесь, состоящая из 63 *мл* концентрированной серной кислоты и 50 *мл* азотной кислоты (уд. вес. 1,42). При этом температура реакции поддерживалась не выше 40°. По окончании прибавления нитрующей смеси реакционная масса выливалась в воду, выпавшее масло отделялось, водный слой экстрагировался эфиром, объединенный эфирный раствор промывался водой и сушился над хлористым кальцием. В результате разгонки получено 59 *г* (86%) смеси мононитротолуолов с т. кип. 93—103° при 10 *мм*. Остаток (5,4 *г*), кристаллизующийся при стоянии, содержит продукты дальнейшего нитрования. При вымораживании (—15°) из полученной смеси мононитротолуолов выделяется в количестве ~ 20% кристаллический пара-изомер с т. пл. 52—52,5°.

б) Из 53 *г* этилбензола, того же количества нитрующей смеси, прибавленной за 1 *ч* 20 *мин*, при температуре не выше 25° и при аналогичном выделении продукта реакции, получено 61 *г* (89%) смеси мононитропроизводных с т. кип. 100—111° при 10 *мм*. Остаток от перегонки 2,7 *г* и, кроме того, получено 4,8 *г* исходного этилбензола.

в) Из 60 *г* кумола, того же количества нитрующей смеси, прибавленной за 1 *ч* 40 *мин* при температуре ниже 30°, получено 72,2 *г* (87,5%) смеси мононитропроизводных с т. кип. 110—120° при 10 *мм*. Остаток от перегонки 2,2 *г*.

Нитрование ароматических углеводородов концентрированной азотной кислотой

(уд. вес 1,52)

В этом случае к азотной кислоте довольно быстро прибавлялся нитруемый углеводород при температуре не выше 30°. Выходы мононитропроизводных при таком нитровании ниже вследствие образования продуктов

более высокой степени нитрования. Из 21,4 *г* толуола и 70 *г* азотной кислоты при прибавлении углеводорода в течение 10 *мин* и температуре ~30° получено 15,4 *г* смеси мононитротолуолов. Из 37 *г* этилбензола и 105 *г* азотной кислоты в тех же условиях получено 24,6 *г* смеси мононитропроизводных. Из 42 *г* кумола и 105 *г* азотной кислоты в тех же условиях получено 30 *г* смеси мононитроизопропилбензолов.

Нитрование ароматических углеводородов при помощи нитрата меди в уксусном ангидриде

а) К 45 *г* мелко раздробленного тригидрата нитрата меди прибавлено 150 *мл* уксусного ангидрида. После образования из этой смеси аморфной зеленой массы небольшими порциями был прибавлен раствор 23 *г* толуола в 150 *мл* уксусного ангидрида. Затем реакционная смесь выливалась на лед, выпавшее масло отделялось, водный слой экстрагировался эфиром, объединенный эфирный раствор промывался водой и сушился над хлористым кальцием. После разгонки получено 24,5 *г* (71,6%) смеси мононитротолуолов с т. кип. 88—93° при 8 *мм*; остаток от перегонки 1,4 *г*.

б) В аналогичных условиях из 27 *г* этилбензола получено 28,7 *г* (76%) смеси мононитропроизводных с т. кип. 103—114° при 10 *мм*; остаток 1,5 *г*.

в) В аналогичных условиях из 30 *г* кумола получено 30,2 *г* (73,3%) смеси мононитроизопропилбензолов с т. кип. 117—126° при 12 *мм*; остаток 0,8 *г*.

Окисление мононитропроизводных хромовым ангидридом в уксусной кислоте

а) 2 *г* пара-нитротолуола (т. пл. 52—52,5°), 13 *г* хромового ангидрида, 30 *мл* воды, 30 *мл* уксусной кислоты и 10 *мл* концентрированной серной кислоты нагревались с обратным холодильником до начала экзотермического окисления. По окончании саморазогревания реакционная масса кипятилась еще 1 *ч*. После охлаждения, фильтрования и сушки получено 2,20 *г* (90%) пара-нитробензойной кислоты с т. пл. 237,5—239°, не давшей депрессии с известным образцом. При повторении этого опыта получено 2,19 *г* пара-нитробензойной кислоты.

При окислении в строго идентичных условиях смесей изомерных мононитропроизводных получены следующие результаты:

б) Из 2 *г* смеси мононитротолуолов, образующейся при нитровании толуола нитрующей смесью, получено 0,71 *г* (29,2%) пара-нитробензойной кислоты с т. пл. 238—240°. При повторении опыта получено 0,71 *г* пара-нитробензойной кислоты.

в) Из 2 *г* смеси мононитротолуолов, после выделения вымораживанием 18% кристаллического пара-изомера, получено 0,42 *г* (17,3%) пара-нитробензойной кислоты. При повторении опыта получено 0,41 *г* пара-нитробензойной кислоты.

г) Из 2 *г* смеси мононитротолуолов, образующейся при нитровании толуола концентрированной азотной кислотой, получено 0,72 *г* пара-нитробензойной кислоты с т. пл. 238—240°. При повторении опыта получено 0,70 *г* пара-нитробензойной кислоты.

д) Из 2 *г* смеси мононитротолуолов, образующейся при нитровании толуола при помощи нитрата меди в уксусном ангидриде, получено 0,66 *г* пара-нитробензойной кислоты с т. пл. 237—239°, не дающей депрессии с описанными выше образцами.

е) Из 2 *г* смеси мононитроэтилбензолов, образующейся при нитровании этилбензола нитрующей смесью, получено 0,88 *г* (40%) пара-нитробензойной кислоты с т. пл. 237—239°. При повторении опыта получено 0,87 *г* пара-нитробензойной кислоты.

ж) Из 2 *г* смеси мононитроэтилбензолов, образующейся при нитровании

этилбензола концентрированной азотной кислотой, получено 0,81 *г* пара-нитробензойной кислоты с т. пл. 238—239°.

з) Из 2 *г* смеси мононитроэтилбензолов, образующейся при нитровании этилбензола при помощи нитрата меди в уксусном ангидриде, получено 0,82 *г* пара-нитробензойной кислоты с т. пл. 237—239°. При повторении опыта получено 0,82 *г* пара-нитробензойной кислоты.

и) Из 2 *г* смеси мононитроизопропилбензолов, образующейся при нитровании кумола нитрующей смесью, получено 1,09 *г* (54%) пара-нитробензойной кислоты с. т. пл. 237—239°. При повторении опыта получено 1,08 *г* пара-нитробензойной кислоты.

к) Из 2 *г* смеси мононитроизопропилбензолов, образующейся при нитровании кумола концентрированной азотной кислотой, получено 1,10 *г* пара-нитробензойной кислоты с т. пл. 238—239°

л) Из 2 *г* смеси мононитроизопропилбензолов, образующейся при нитровании кумола при помощи нитрата меди в уксусном ангидриде, получено 1,10 *г* пара-нитробензойной кислоты с т. пл. 237—239°. При повторении опыта получено 1,07 *г* пара-нитробензойной кислоты.

Таблица 9

Количества в граммах пара-нитробензойной кислоты, полученные окислением 2 *г* смеси мононитропроизводных ароматических углеводородов

Способ нитрования	$C_6H_5CH_3$	$C_6H_5CH_2CH_3$	$C_6H_5CH(CH_3)_2$
Нитрующая смесь	0,71	0,88	1,09
Концентрированная азотная кислота	0,72	0,81	1,10
Нитрат меди в уксусном ангидриде	0,66	0,82	1,10

Идентичность результатов окисления мононитропроизводных, полученных разными методами нитрования, видна из табл. 9.

Окисление смеси мононитропроизводных разбавленной азотной кислотой при 200°

а) Во вращающийся автоклав емкостью 200 *мл* помещено 30 *мл* 20%-ной азотной кислоты и 5 *г* смеси мононитротолуолов. Содержимое автоклава перемешивалось при 200° в течение полутора часов. После охлаждения автоклава из реакционной массы было отфильтровано 2,42 *г* пара-нитробензойной кислотой, которая плавилась при 237—238° (из воды) и не дала депрессии с известным образцом. Из маточного раствора путем упаривания до малого объема выделено 2,07 *г* орто-нитробензойной кислоты, которая после очистки через аммонийную соль и перекристаллизации из бензола плавилась при 142—144°. По литературным данным, орто-нитробензойная кислота плавится при 144—145°. Общий выход кислот 75%. Заниженный выход орто-нитробензойной кислоты, как и в других случаях окисления орто-изомеров разбавленной азотной кислотой, объясняется менее гладким их окислением по сравнению с пара-производными и трудностью выделения орто-замещенных бензойных кислот вследствие их большей растворимости.

При окислении в аналогичных условиях смесей других мононитропроизводных получены следующие результаты.

б) Из 5 *г* смеси мононитроэтилбензолов и 40 *мл* 20%-ной азотной кислоты получено 2,53 *г* пара-нитробензойной кислоты с т. пл. 237—238° и 1,92 *г* орто-нитробензойной кислоты с т. пл. 142—144°. Общий выход кислот 80,4%.

в) Из 5 *г* смеси мононитроизопропилбензолов и 50 *мл* 20%-ной азотной кислоты получено 2,98 *г* пара-нитробензойной кислоты с т.пл. 237—238° и 0,80 *г* орто-нитробензойной кислоты с т. пл. 142—143°. Общий выход кислот 74,7%.

Хлорирование ароматических углеводородов

а) В смесь 92 *г* толуола и 0,5 *г* хлорного железа при перемешивании и температуре не выше 20° пропускался газообразный хлор в течение полутора часов до привеса 25 *г*. Затем реакционная масса промывалась водой, раствором бикарбоната натрия, снова водой и сушилась над хлористым кальцием. После отгонки избытка толуола и небольшой головной фракции (8,3 *г*) получено 55,3 *г* (78,5%) смеси монохлортолуолов с т. кип. 157—160°; остаток от перегонки 9,6 *г*.

б) В аналогичных условиях из 106 *г* этилбензола, 0,5 *г* хлорного железа и 23 *г* хлора (по привесу) за 1 *ч* 15 *мин* получено 58,8 *г* (81%) смеси монохлорэтилтолуолов с т. кип. 58—63° при 13 *мм*. Головная фракция составила 2,05 *г*; остаток 8,9 *г*.

в) Из 120 *г* кумола, 0,5 *г* хлорного железа и 24,7 *г* хлора (по привесу) за 1 *ч* получено 56,6 *г* смеси монохлоризопропилбензолов с т. кип. 69—76° при 14 *мм*. Головная фракция 6,3 *г*; остаток 14,2 *г*.

Бромирование ароматических углеводородов

а) Смесь 53 *мл* толуола и 20 *мл* брома нагревалась при 45° в течение 4 *ч*. Затем реакционная масса промывалась водой, 10%-ным раствором щелочи, снова водой и сушилась над хлористым кальцием. После отгонки небольшого количества непрореагировавшего толуола (4,7 *г*) получено 44,6 *г* (65,2%) смеси монобромтолуолов с т. кип. 76—80° при 18 *мм*. Остаток от перегонки 14 *г*. Путем вымораживания из полученной смеси монобромтолуолов выделяется ~30% кристаллического пара-изомера с т. пл. 26—28°.

б) В аналогичных условиях из 53 *мл* этилбензола и 20 *мл* брома получено 38,7 *г* (52,3%) смеси монобромэтилбензолов с т. кип. 86—90° при 18 *мм*. Получено также 11,2 *г* исходного этилбензола; остаток 22 *г*.

в) Бромирование кумола в аналогичных условиях проходит очень сложно, при этом монобромизопропилбензол получается всего с выходом 7—10%; одновременно образуется большое количество высококипящих продуктов и много возвращается исходного кумола. Значительно лучшие результаты получаются при бромировании кумола в присутствии йода.

В смесь 20 *г* кумола и 2,5 *г* йода при охлаждении смесью льда и соли за 5,5 *ч* прилито по каплям 27 *г* брома. Реакционная масса промывалась водой, 10%-ным раствором щелочи, снова водой и сушилась над хлористым кальцием. После разгонки получено 21,5 *г* (65%) смеси монобромизопропилбензолов с т. кип. 97—99° при 19 *мм*. Головная фракция составила 3,3 *г*; остаток 2,7 *г*.

Бромирование толуола при помощи диоксандибромида

Смесь 23 *г* толуола и 62 *г* диоксандибромида непродолжительно нагревалась при 50—60° до резкого ослабления окраски раствора. Затем углеводородный слой промывался раствором гипосульфита натрия, бикарбоната натрия, водой и сушился над хлористым кальцием. После отгонки небольшого количества (3,0 *г*) непрореагировавшего толуола получено 26,3 *г* (70,7%) смеси монобромтолуолов с т. кип. 57—60° при 8 *мм*; остаток от перегонки 5,3 *г*.

Йодирование ароматических углеводородов [11]

а) В смесь 17 *мл* толуола, 12,7 *г* йода, 40 *мл* уксусной кислоты и 11 *мл* серной кислоты, нагретую до 45° при перемешивании в течение 40 *мин*, добавлено 2,6 *г* азотной кислоты (уд. вес 1,39). Затем реакционная смесь

перемешивалась еще 10 *мин* при 45°. Образовавшееся масло промывалось 10%-ным раствором щелочи, водой; промывные воды взбалтывались с эфиром и эфирный раствор сушился над хлористым кальцием. После отгонки небольшой головной фракции (1,4 *г*) получено 19,15 *г* (55,5%) смеси монойодтолуолов с т. кип. 92—93° при 18 *мм*. При вымораживании из полученной смеси йодтолуолов выделяется в количестве ~30% кристаллический пара-изомер с т. пл. 32—33°.

б) В аналогичных условиях из 17 *мл* этилбензола получено 21,3 *г* (66,3%) смеси монойодэтилбензолов с т. кип. 104—106° при 17 *мм*.

в) Из 17 *мл* кумола получено 8,7 *г* (29,1%) пара-йодизопропилбензола с т. кип. 112—115° при 17 *мм* и 8,3 *г* кумола возвратилось обратно.

Окисление монохлорпроизводных хромовым ангидридом в уксусной кислоте

а) 2 *г* пара-хлортолуола, специально приготовленного из пара-толуидина, 12 *г* хромового ангидрида, 30 *мл* воды, 30 *мл* уксусной кислоты и 10 *мл* концентрированной серной кислоты, нагревались с обратным холодильником до начала экзотермического окисления. По окончании саморазогревания реакционная масса кипятилась еще 1 *ч*. После охлаждения, фильтрования и сушки получено 1,70 *г* (69%) пара-хлорбензойной кислоты с т. пл. 238-239°, не давшей депрессии с известным образцом. При повторении этого опыта получено 1,74 *г* пара-хлорбензойной кислоты.

При окислении в строго идентичных условиях получены следующие результаты:

б) Из 2,0 *г* смеси монохлортолуолов, образующейся при хлорировании толуола, получено 0,62 *г* (25,1%) пара-хлорбензойной кислоты с т. пл. 237—239°. При повторении опыта получено 0,61 *г* парахлорбензойной кислоты.

в) Из 2,0 *г* смеси монохлорэтилбензолов получено 0,77 *г* (34,6%) пара-хлорбензойной кислоты с т. пл. 238—240°. При повторении опыта получено 0,76 *г* пара-хлорбензойной кислоты.

г) Из 2,0 *г* монохлоризопропилбензолов получено 0,89 *г* (44%) пара-хлорбензойной кислоты с т. пл. 237—239°. При повторении опыта получено 0,87 *г* пара-хлорбензойной кислоты.

Окисление смеси монохлорпроизводных разбавленной азотной кислотой при 200°

а) Во вращающийся автоклав емкостью 200 *мл* помещено 60 *мл* 20%-ной азотной кислоты и 5,0 *г* смеси монохлортолуолов. Содержимое автоклава перемешивалось при 200° в течение полутора часов. После охлаждения из реакционной массы отфильтровано 4,0 *г* (64,7%) смеси орто- и пара-хлорбензойных кислот, которые разделялись через их кальциевые соли следующим образом: 2,0 *г* полученной смеси кислот растворялись в водном аммиаке, раствор отфильтровывался и кипятился до удаления избытка аммиака (по запаху). К раствору аммонийных солей добавлялся раствор чистого хлористого кальция. При этом выделялась более трудно растворимая в воде кальциевая соль пара-хлорбензойной кислоты, которая после отделения подкислялась разбавленной соляной кислотой. Таким образом выделено 1,1 *г* чистой пара-хлорбензойной кислоты с т. пл. 238—240°, не давшей депрессии с образцом этой кислоты, полученной окислением хромовым ангидридом. Из оставшегося маточного раствора кальциевых солей, путем упаривания до малого объема, получена кальциевая соль орто-хлорбензойной кислоты, из которой после тщательной промывки спиртом для удаления остатков соли пара-кислоты, подкислением разбавленной соляной кислотой выделена орто-хлорбензойная кислота с т. пл. 137—138° (из воды).

б) При окислении в аналогичных условиях из 5,0 *г* смеси монохлорэтилбензолов и 70 *мл* 20%-ной азотной кислоты получено 4,26 *г* (76,6%) смеси хлорбензойных кислот.

в) Из 5,0 *г* смеси монохлоризопропилбензолов и 75 *мл* 20%-ной азотной кислоты получено 3,5 *г* (70%) смеси хлорбензойных кислот. И в том и в другом случае через кальциевые соли была выделена пара-хлорбензойная кислота с т. пл. 238—240° и орто-хлорбензойная кислота с т. пл. 137—138°.

Окисление монобромпроизводных хромовым ангидридом в уксусной кислоте

а) 2,0 *г* пара-бромтолуола (т. пл. 26—28°), 9 *г* хромового ангидрида, 30 *мл* воды, 30 *мл* уксусной кислоты и 9 *мл* концентрированной серной кислоты нагревались с обратным холодильником до начала экзотермического окисления. По окончании саморазогревания реакционная масса кипятилась еще 1 *ч*. После охлаждения, фильтрования и сушки получено 1,63 *г* (70,5%) пара-бромбензойной кислоты с т. пл. 252—254°. При повторении опыта получено 1,57 *г* пара-бромбензойной кислоты.

б) При окислении в строго идентичных условиях получены следующие результаты. Из 2,0 *г* смеси монобромтолуолов, образующейся при бромировании толуола бромом, получено 0,95 *г* (40,4%) пара-бромбензойной кислоты с т. пл. 252—254°. При повторении опыта получено 0,96 *г* пара-бромбензойной кислоты.

в) Из 2,0 *г* смеси монобромтолуолов после выделения 30% кристаллического пара-изомера получено 0,69 *г* (29,3%) пара-бромбензойной кислоты с т. пл. 252—254°.

г) Из 2,0 *г* смеси монобромтолуолов, образующейся при бромировании толуола при помощи диоксандибромида, получен 1,0 *г* (42%) пара-бромбензойной кислоты с т. пл. 252—254°. При повторении опыта получено 0,90 *г* пара-бромбензойной кислоты.

д) Из 2,0 *г* смеси монобромэтилбензолов, образующейся при бромировании этилбензола бромом, получено 1,25 *г* (57,6%) пара-бромбензойной кислоты с т. пл. 252—254°. При повторении опыта получено 1,25 *г* пара-бромбензойной кислоты.

е) Из 2,0 *г* смеси монобромизопропилбензолов, образующейся при бромировании кумола брома, получен 1,00 *г* (50%) пара-бромбензойной кислоты с т. пл. 252—254°.

Окисление смеси монобромпроизводных разбавленной азотной кислотой при 200°

а) Во вращающийся автоклав емкостью 200 *мл* помещено 50 *мл* 20%-ной азотной кислоты и 5,0 *г* смеси монобромтолуолов. Содержимое автоклава перемешивалось при 200° в течение полутора часов. После охлаждения из реакционной массы отфильтровано 2,73 *г* бромбензойных кислот. Упариванием маточного раствора получено еще 1,69 *г* бромбензойных кислот. Меньшая разница в растворимости орто- и пара-бромбензойных кислот, чем, например, в случае нитробензойных кислот, приводит к тому, что отфильтрованная бромбензойная кислота содержит значительное количество орто-изомера, в то время как продукт, выделенный из маточного раствора, сильно загрязнен пара-изомером. Общий выход бромбензойных кислот составил 4,42 *г* (75,3%). При перекристаллизации из 2,73 *г* отфильтрованной кислоты получено 1,63 *г* пара-бромбензойной кислоты с т. пл. 248—250° (из разбавленной уксусной кислоты), не давшей депрессии с описанными выше образцами, полученными при окислении хромовым ангидридом. Выделение из 1,69 *г* бромбензойных кислот, полученных при упаривании маточного раствора чистой орто-бромбен-

зойной кислоты, связано с длительной очисткой посредством перевода в ту или иную соль и многократной перекристаллизации. Полученная нами путем очистки через серебряную соль и многократной перекристаллизации из воды орто-бромбензойная кислота имела т. пл. 143—145° (по литературным данным орто-бромбензойная кислота плавится при 147—148°).

б) При окислении в аналогичных условиях из 5,0 *г* смеси монобромэтилбензолов и 60 *мл* 20% -ной азотной кислоты получено 3,72 *г* (68,5%) смеси орто- и пара-бромбензойных кислот (2,31 *г* при фильтровании и 1,41 *г* при упаривании маточного раствора).

в) Из 5,0 *г* смеси монобромизопропилбензолов и 70 *мл* 20% -ной азотной кислоты получено 3,57 *г* (70,6%) смеси орто- и пара-бромбензойных кислот (2,82 *г* при фильтровании и 0,75 *г* из маточного раствора). И в том и в другом случае из полученных смесей выделялись чистые орто- и пара-бромбензойные кислоты описанным выше способом.

Окисление монойодпроизводных хромовым ангидридом в уксусной кислоте

а) 2,0 *г* пара-йодтолуола (т. пл. 32—33°), 8 *г* хромового ангидрида, 30 *мл* воды, 30 *мл* уксусной кислоты и 8 *мл* концентрированной серной кислоты нагревались с обратным холодильником до начала экзотермического окисления. По окончании саморазогревания реакционная масса кипятилась еще 1 *ч*. После охлаждения, фильтрования и сушки получено 1,14 *г* (50%) пара-йодбензойной кислоты с т. пл. 270—272°.

б) При окислении в описанных выше условиях из 2,0 *г* смеси монойодтолуолов, образующейся при йодировании толуола, получено 0,71 *г* (31%) пара-йодбензойной кислоты с т. пл. 269—271°. При повторении опыта получено 0,69 *г* пара-йодбензойной кислоты.

в) При окислении 2,0 *г* смеси монойодтолуолов, после вымораживания 30% кристаллического пара-изомера, получено 0,47 *г* (21%) пара-йодбензойной кислоты с т. пл. 269—271°. При повторении опыта получено 0,42 *г* пара-йодбензойной кислоты.

г) При окислении 2,0 *г* смеси монойодэтилбензолов получено 1,02 *г* (47,8%) пара-йодбензойной кислоты с т. пл. 270—272°. При повторении опыта получен 1 *г* пара-йодбензойной кислоты.

д) При окислении 2,0 *г* смеси монойодизопропилбензолов получено 1,01 *г* (50,2%) пара-йодбензойной кислоты с т. пл. 270—272°. При повторении опыта получен 1 *г* пара-йодбензойной кислоты.

ВЫВОДЫ

В дополнение к ранее изученным реакциям галоидметилирования исследованы реакции нитрования, хлорирования, бромирования и йодирования толуола, этилбензола и кумола. Методом окисления образующихся при этом производных определены количественные соотношения орто и пара-изомеров и показано стерическое влияние заместителей в ароматическом ядре на направленность всех указанных выше реакций электрофильного замещения.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
6.IV.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и А. В. Семеновский, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 100; И. Н. Назаров, А. В. Семеновский, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 212.
2. C. K. Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry N. Y., 1953, стр. 258.
3. L. N. Ferguson, Chem. Rev. 50, 47 (1952).

4. G. Vavon, A. Collier, Bull. Soc. chim. 41, 357 (1927).
5. D. Craig J. Am. Chem. Soc. 57, 195 (1935); K. R. Nelson, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc. 73,5605 (1951).
6. И. Н. Назаров, Н. В. Кузнецов и А. В. Семеновски, ДАН 99, № 6, 1003 (1954).
7. A. F. Holleman, Chem. Rev. 1, 187 (1925).
8. C. K. Ingold, A. Lapworth, E. Rothstein, D. Ward, J. Chem. Soc. 1931, 1959.
9. М. Дангян, ЖОХ 8, 1780 (1938); P. Kovacic, N. O. Brace, J. Am. Chem. Soc. 76, 5491 (1954).
10. J. B. Menke, Rec. trav. chim. 44, 141, 270 (1925); G. Bacharch W. Breckstone, Ber. 64, 2136 (1931).
11. А. Н. Новиков, ЖОХ 24, 655 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 7

Е. Н. ТИНЯКОВА, Б. А. ДОЛГОПЛОСК и В. Н. РЕЙХ

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ИНИЦИИРОВАНИЯ РАДИКАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

СООБЩЕНИЕ 5. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ СТРУКТУРИРОВАНИЯ КАУЧУКОВ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ РАСТВОРАХ

Хорошо известно, что многие возбудители полимеризации — органические перекиси, гидроперекиси, диазоаминосоединения и другие при температуре их распада являются сильными структурирующими (вулканизующими) агентами для каучуков [1]. Эффект структурирования обусловлен реакцией свободных радикалов с полимерной цепью путем присоединения к C=C- связи или отрыва H-атома с дальнейшим развитием цепного процесса, приводящего к образованию пространственной структуры. Длина цепи в этом случае весьма коротка и должна соответствовать длине цепи при полимеризации олефинов, моделирующих структуру полимера. При реакции свободных радикалов с α-гептеном или изобутиленом длина цепи равняется 2—4 звеньям [2]. Для β-олефинов эта реакция пока не изучена. Помимо этого не существует, по-видимому, никаких существенных качественных особенностей, отличающих процесс структурирования подобного типа от полимеризации.

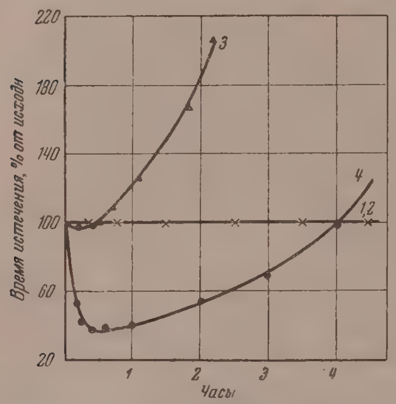
Общеизвестно то большое значение, какое приобрели в настоящее время окислительно-восстановительные системы для инициирования процесса полимеризации в водных эмульсиях, обеспечивающие возможность проведения процесса при значительно более низких температурах, чем это достигалось ранее при термическом распаде инициаторов. В предыдущем сообщении нами была показана возможность использования некоторых обратимых систем для инициирования процесса полимеризации в гомогенной, углеводородной среде [3]. В связи с тем, что стадия инициирования (образования начальных активных центров) обычно определяет общую скорость цепных процессов, представлялось принципиально возможным применить окислительно-восстановительные системы для инициирования других радикальных процессов в углеводородных средах при низких температурах, в частности, процессов структурирования и деструкции полимеров и процесса окисления. Настоящее сообщение посвящено изучению различных окислительно-восстановительных систем в углеводородных средах и установлению их структурирующего действия на ненасыщенные полимеры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

а) Система, состоящая из перекиси бензоила, диэтилового эфира диоксималеиновой кислоты и нафтената железа. Система, состоящая из гидроперекиси изопропилбензола, диенолов (аскорбиновой или диоксималеиновой кислоты) и следов солей железа, принадлежит к наиболее эффективным для инициирования полимеризации в эмульсиях [4]. В случае замены диоксималеиновой кислоты ее диэтиловым эфиром и применения растворимого в углеводородах нафтената окисного железа система может инициировать полимеризацию в углеводородной среде при температуре

50° [3]. Эта же система в отсутствие мономера вызывает структурирование каучука. При добавлении в раствор полибутадиена перекиси бензоила и эквимолекулярного количества диэтилового эфира диоксималеиновой кислоты или перекиси бензоила и нафтената окисного железа вязкость раствора остается без изменения (кривые *1* и *2* фиг. 1). Система начинает действовать только при совместном присутствии всех трех компонентов. Вязкость раствора быстро повышается (кривая *3* фиг. 1). При спокойном стоянии при 20° через 2 *ч* весь раствор необратимо превращается в гель.

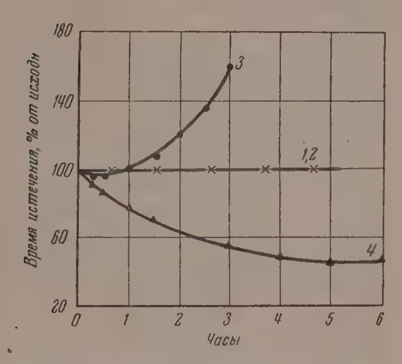
В начальной стадии процесса наблюдается «индукционный» период, в течение которого вязкость раствора остается без изменения или даже несколько понижается. Возникновение этого «индукционного» периода обусловлено недостаточной очисткой системы от кислорода. При достаточном доступе воздуха начинают превалировать деструктивные процессы, и вязкость раствора непрерывно понижается. При введении ограниченного количества воздуха (12—13 *мл* воздуха на 10 *мл* раствора каучука) «индукционный» период удлиняется, причем вначале наблюдается сильное понижение вязкости, а затем, по израсходовании кислорода, процесс структурирования протекает с обычной скоростью (кривая *4* фиг. 1). Начальные участки кривых *3* и *4* являются результатом наложения двух процессов — процесса структурирования под влиянием свободных радикалов и процесса окислительной деструкции цепи, протекающего в тех же условиях с участием кислорода. Ингибирующая роль кислорода в процессе структурирования полимера находится в полной аналогии с его ингибирующим действием на полимеризацию при инициировании процесса окислительно-восстановительными системами указанного типа. Мы встречаемся с двумя цепными конкурирующими реакциями (структурирования и окисления), протекающими через стадию свободных радикалов. Превалирование окислительных процессов над структурирующими в присутствии кислорода обусловлено низкой активностью мономерных звеньев цепи в реакциях полимеризации. Отметим, что исследованный бутадиеновый каучук характеризуется большим количеством винильных групп в цепи (~70% от теорет.), что, несомненно, благоприятствует структурированию и менее выгодно для окислительных деструктивных процессов.



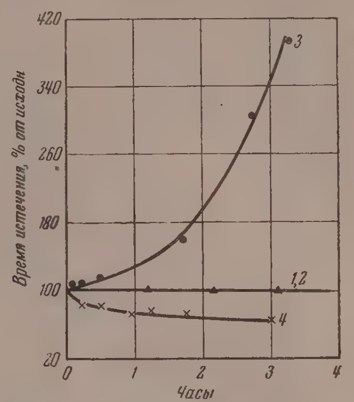
Фиг. 1. Изменение вязкости раствора каучука СКБ при 20° в присутствии перекиси бензоила (ПБ), диэтилового эфира диоксималеиновой кислоты (ДМК) и нафтената Fe^{3+}: *1* — ПБ + эфир ДМК; *2* — ПБ + нафтенат Fe^{3+}; *3* — ПБ + эфир ДМК + нафтенат Fe^{3+}; *4* — то же, что *3* при ограниченном доступе воздуха

б) **Система, состоящая из перекиси бензоила, бензоина и нафтената железа.** Эта система была впервые применена Керном для возбуждения полимеризации в гомогенной среде [5]. В связи с меньшей восстанавливающей способностью бензоина по сравнению с эфиром диоксималеиновой кислоты разложение перекиси бензоила в указанной системе при 20° протекает значительно медленнее. В полном соответствии с кинетикой взаимодействия компонентов находятся результаты по влиянию данной системы на растворы каучука (фиг. 2). В присутствии перекиси бензоила и бензоина или перекиси бензоила и нафтената окисного железа вязкость раствора при 20° не изменяется. При совместном присутствии всех трех

компонентов начинается распад перекиси под влиянием образующихся закисных солей железа, что приводит к структурированию каучука. При спокойном стоянии при 20° через 16—18 *ч* весь раствор превращается в гель. В данном случае наблюдается также индукционный период, природа которого обусловлена теми же причинами, что и в предыдущем случае. В присутствии небольшого количества воздуха (12—13 *мл* воздуха на 10 *мл* раствора каучука) индукционный период удлиняется и наблюдается усиление деструктивных процессов в начальной стадии (фиг. 2, кривая *4*).



Фиг. 2. Изменение вязкости раствора каучука СКБ при 20° в присутствии перекиси бензоила (ПБ), бензоина и нафтената железа: *1* — ПБ + бензоин; *2* — ПБ + нафтенат Fe^{3+}; *3* — ПБ + бензоин + нафтенат Fe^{3+}; *4*— то же, что *3* в присутствии ограниченного количества воздуха



Фиг. 3. Изменение вязкости раствора каучука СКВ при 20° в присутствии перекиси бензоила (ПБ), триэтилентетрамина (ТЭТА) и нафтената железа: *1* — ПБ + +ТЭТА; *2*— ПБ + нафтенат Fe^{3+}; *3* — ПБ+ТЭТА + нафтенат Fe^{3+}; *4* — то же, что *3* в присутствии воздуха

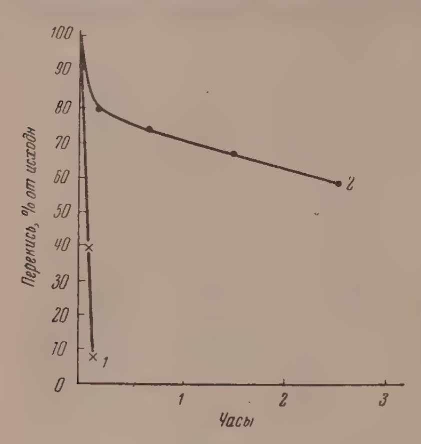
Скорость структурирования в присутствии бензоина, как и следовало ожидать, существенно ниже, чем с эфиром диоксималеиновой кислоты. Более длительный индукционный период в рассматриваемой системе находится в соответствии с ее более низкой активностью, так как величина индукционного периода при данном содержании кислорода находится в обратной зависимости от концентрации активных центров. Таким образом, окислительно-восстановительные системы в отсутствие кислорода инициируют при низкой температуре процесс структурирования, а в присутствии кислорода — процесс окислительной деструкции полимеров. Этот вывод может быть иллюстрирован на ряде других примеров.

в) Система, состоящая из перекиси бензоила, полиэтиленполиамина и нафтената железа. На фиг. 3 приведены кинетические кривые изменения вязкости раствора полибутадиена, характеризующегося несколько меньшим содержанием (~50%) винильных групп, под влиянием системы, содержащей перекись бензоила, триэтилентетрамин и нафтенат окисного железа при температуре 20°. Подобного рода системы, как известно, весьма эффективны для инициирования полимеризации в эмульсиях [6]. В отличие от рассмотренных выше систем полиэтиленполиамины непосредственно не восстанавливают Fe^{+++} в Fe^{++}. Распад перекиси протекает, по-видимому, под влиянием комплекса, образующегося из полиаминов и окисных солей железа. Как и в других рассмотренных случаях, реакция инициируется только в присутствии всех трех компонентов системы. В этом случае наблюдается быстрое повышение вязкости раствора. Введение небольших количеств воздуха приводит к развитию деструктивных процессов (кривая *4*, фиг. 3).

г) **Системы с участием меркаптанов.** При полимеризации в эмульсиях и в гомогенной среде алифатические меркаптаны часто применяются для регулирования длины полимерной цепи в связи с их высокой склонностью к реакциям передачи цепи [7]. В водных эмульсиях они вызывают ускорение распада перекиси и тем самым ускорение полимеризации. Действие системы, по-видимому, обусловлено реакцией:

$$ROOH + HSR_1 \rightarrow RO^{\cdot} + H_2O + R_1S^{\cdot}$$

Энергетически благоприятствующими условиями для реакции являются образование продуктов окисления (воды) и возникновение более стабильных ради-



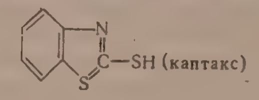
Фиг. 4. Кинетика взаимодействия каптакса с перекисью бензоила *1* и гидроперекисью изопропилбензола *2* в растворе при 20°

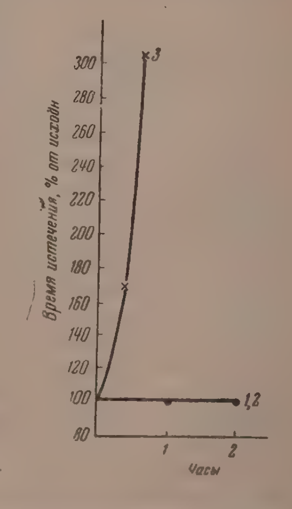
калов. Так, например, в случае трихлортиофенола разрыв связи S — H приводит к образованию весьма стабильного радикала

Cl
S⟨ ⟩Cl. Реакция окисления трихлортиофенола, как нами было показа-
Cl

но, протекает интенсивно даже под влиянием SO_2 и сопровождается при 0° эффектом структурирования каучуков [8]. Хотя механизм этой реакции не представляется еще достаточно ясным, несомненно, что процесс протекает под влиянием промежуточных активных продуктов реакции и что это частный случай окислительно-восстановительного инициирования радикальных процессов системами, не содержащими перекисей. Роль промежуточных продуктов реакции иллюстрируется тем, что оба реагирующих компонента в ходе реакции интенсивно присоединяются к ненасыщенной полимерной цепи [8].

Изучение кинетики взаимодействия перекиси бензоила и гидроперекиси изопропилбензола с меркаптобензотиазолом в растворе этилбензола





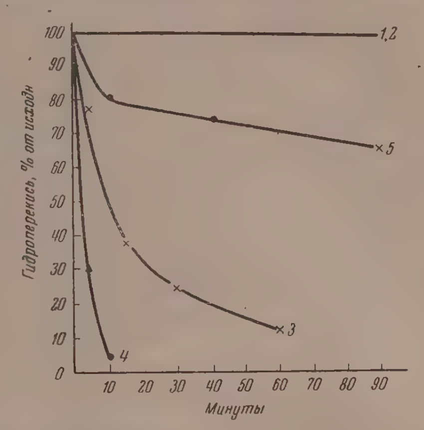
Фиг. 5. Изменение вязкости раствора каучука СКБ при 20° в присутствии гидроперекиси изопропилбензола (ГП) и каптакса: *1* — ГП; *2* — ГП + каптакс; *3* — то же, что *2* в присутствии воздуха

показало, что реакция очень быстро протекает уже при комнатной температуре (фиг. 4).

Окисление каптакса гидроперекисью изопропилбензола также протекает при 20°, однако с меньшей скоростью. Реакция между гидроперекисью и каптаксом может быть использована для инициирования процесса струк-

турирования каучука при 20° (фиг. 5). Введение каптакса в раствор, содержащий гидроперекись изопропилбензола, приводит к резкому увеличению вязкости раствора (кривая *2*, фиг. 5). Через 3 *ч* раствор каучука превращается в гель. Введение небольших количеств воздуха и в данном случае приводит к подавлению процесса структурирования.

В технологии резины для проведения процессов вулканизации и пластикации каучуков находят широкое применение комбинации различных ускорителей. В частности, весьма эффективными являются комбинации дифенилгуанидина с альтаксом (дибензтиазолдисульфидом) или дифенилгуанидина с каптаксом. Нами показано, что при совместном присутствии эти вещества реагируют с гидроперекисью значительно более эффективно, чем каждое в отдельности (фиг. 6). При эквимолекулярном соотношении между гидроперекисью, альтаксом и дифенилгуанидином при 20° через 1 *ч* в системе остается только ~12% перекиси от введенного количества. Ни дифенилгуанидин, ни альтакс в отдельности в этих условиях не взаимодействуют с гидроперекисью.



Фиг. 6. Кинетика взаимодействия гидроперекиси изопропилбензола (ГП) с дифенилгуанидином (ДФГ) и альтаксом (каптаксом) при 20° в растворе: *1* — ГП + альтакс; *2* — ГП + ДФГ; *3* — ГП + ДФГ + альтакс; *4* — ГП + +ДФГ + каптакс; *5* — ГП + каптакс

Система, состоящая из гидроперекиси изопропилбензола, дифенилгуанидина и альтакса, вызывает эффективное структурирование каучука — вначале вязкость раствора повышается, а через 1,5—2 *ч* весь раствор превращается в гель (фиг. 7). В присутствии воздуха наблюдается непрерывное понижение вязкости.

Еще более активной является комбинация дифенилгуанидина с каптаксом. При эквимолекулярном соотношении реагирующих веществ через 10 *мин* при 20° гидроперекись почти полностью разрушается. Взаимодействие гидроперекиси с каптаксом в отсутствие дифенилгуанидина протекает значительно медленнее (сравни кривые *4* и *5*, фиг. 6). Ускорение реакции, вероятно, обусловлено образованием комплексов альтакса (каптакса) с дифенилгуанидином. Отметим, что реакция альтакса с перекисью ускоряется также под влиянием других аминов, в частности, под влиянием фенил-β-нафтиламина. В последнем случае процесс протекает достаточно интенсивно при температуре 50°.

Фиг. 7. Изменение вязкости раствора каучука СКБ при 20° в присутствии гидроперекиси изопропилбензола (ГП) дифенилгуанидина (ДФГ) и альтакса: *1* — — ГП + ДФГ + альтакс; *2* — то же, в присутствии воздуха; *3* — ГП + ДФГ в присутствии воздуха

д) Система из перекиси и SO_2 или H_2S. Реакция взаимодействия гидроперекиси с SO_2 в углеводородном растворе протекает с очень большой ско-

ростью и вызывает быстрое гелеобразование в растворе каучука. Например при пропускании газообразного SO_2 через растворы каучука, содержащие гидроперекись изопропилбензола (~1%), уже через 1 *мин* наблюдается полная желатинизация с переходом каучука в нерастворимую форму. В отсутствие перекиси этот процесс не протекает. Растворы каучука, не содержащие фенил-β-нафтиламина, вулканизуются еще быстрее — весь раствор превращается в гель через 5—10 *сек* после введения SO_2. Очень быстрое структурирование каучука в растворе наблюдается и при взаимодействии перекисей с гидросульфитом натрия. В этих опытах раствор каучука, содержащий гидроперекись изопропилбензола или перекись бензоила, взбалтывался с водным раствором гидросульфита натрия. Реакция, происходящая на поверхности раздела двух жидких фаз, за 1—2 *мин* приводит к образованию геля.

Такой же эффект дает окислительно-восстановительная система из перекисей и сероводорода. Реакция должна, по-видимому, протекать через стадию образования двух радикалов, например по схеме:

$$ROOH + HSH \rightarrow RO^{\cdot} + H_2O + {}^{\cdot}SH.$$

* * *

Таким образом, почти все реакции, приводящие в углеводородных средах к ускорению распада перекисей и гидроперекисей, сопровождаются развитием цепных радикальных процессов, вызывающих процессы структурирования и деструкции полимеров.

Очень часто для обрыва радикальных процессов рекомендуется введение восстановителей, способных быстро разрушать имеющиеся в системе перекиси или гидроперекиси. Опасность подобных приемов для полимеров вытекает из результатов настоящей работы. Все описанные системы в определенных условиях пригодны для проведения процесса вулканизации каучука в массе с целью получения резин. Принципиальная возможность осуществления таких процессов была установлена нами для большинства из рассмотренных систем.

Структурирование и деструкция являются важнейшими химическими актами, с которыми связано старение полимеров. Тот и другой процессы, по-видимому, в подавляющем большинстве случаев, инициируются извне, а не являются результатами чисто термического распада полимеров по связям С — С или С — Н. В пользу таких представлений указывает исключительно высокая термическая стойкость полипараксилиленов [9], несмотря на наличие ослабленной связи С — С

$$\sim CH_2-C_6H_4-CH_2-CH_2-C_6H_4-CH_2\sim$$

Проведенное исследование показало, что радикальные процессы могут быть инициированы окислительно-восстановительными реакциями, протекающими при сравнительно низких температурах с участием различных веществ, содержащихся в полимерах.

МЕТОДИКА ИЗУЧЕНИЯ ДЕЙСТВИЯ СИСТЕМ НА РАСТВОРЫ КАУЧУКА

Оценка действия систем производилась путем измерения вязкости раствора. Опыты проводились в специальных ампулах — вискозиметрах (фиг. 8). Объем шарика *A* — 2,5—3 *мл*, диаметр капилляра — 2 *мм*, длина его — 50 *мм*.

Раствор каучука готовили в ампуле-дозере. Навеска мелконарезанного каучука помещалась в дозер, воздух откачивался масляным насосом, после чего прибор заполнялся азотом, не содержащим кислорода. Операция повторялась 3 раза. Затем в дозер при противотоке азота

вводили этилбензол. Вискозиметры с введенной навеской перекиси бензоила дважды откачивались масляным насосом и заполнялись азотом, после чего при противотоке азота в них вводился из дозера раствор каучука, содержащего, в необходимых случаях, нафтенат окисного железа. Определялось время истечения объема раствора, заключенного между метками. После определения начального времени истечения в вискозиметры при противотоке азота вводилась навеска восстановителя, и в дальнейшем через определенные промежутки времени замерялось время истечения раствора. Измерения вязкости проводились в термостате. Вулканизующее действие систем, содержащих перекиси и H_2S или SO_2, оценивалось только по времени образования геля при пропускании газообразных H_2S или SO_2 через раствор каучука, содержащий перекись.

Концентрация каучука в растворе составляла 4,5% (среднее время истечения 2—5 *мин*). Концентрация перекиси бензоила в растворе составляла 0,34%, гидроперекиси изопропилбензола 0,22%. Восстановители вводили в количестве 100 мол. % по отношению к перекиси, нафтенат окисного железа — 20 мол. % к перекиси.

Фиг. 8. Вискозиметр



ВЫВОДЫ

1. Установлено, что окислительно-восстановительные системы, состоящие из перекисей или гидроперекисей и различных восстановителей в углеводородных средах при низких температурах, инициируют цепной радикальный процесс структурирования полимеров.

2. Присутствие кислорода приводит к подавлению структурирования и к развитию процесса окислительной деструкции полимеров.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
2.IV. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Остромысленский, ЖРХО 47, 1453 (1915); Б. В. Бызов, ЖРХО 53, 166 (1921).
2. Е. Б. Миловская, Б. А. Долгоплоск и Б. Л. Ерусалимский, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 494.
3. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск и М. Б. Рабинович, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 702.
4. Г. П. Белоновская, Б. А. Долгоплоск и Е. И. Тинякова, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1478.
5. W. Kern, Makromol. Chem. 1, 249 (1948).
6. R. Spolsky, H. W. Williams, Ind. Eng. Chem. 42, 1847 (1950).
7. L. M. Kolthoff, J. Pol. Sci. 2, 49 (1947).
8. Е. И. Тинякова, Е. К. Хренникова, Б. А. Долгоплоск и В. Н. Рейх, ЖОХ 26, 2476 (1956).
9. М. М. Котон, Усп. хим. 24, 907 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 7

М. А. ПОПОВ, Н. И. ШУЙКИН и И. Ф. БЕЛЬСКИЙ

О ДЕЙСТВИИ АММИАКА НА ЦИКЛОГЕПТАНОН В ПРИСУТСТВИИ НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

В предыдущих работах [1] нами было показано, что алициклические кетоны, циклопентанон и циклогексанон легко подвергаются восстановительному аминированию. Продолжая исследования в области каталитического синтеза алициклических аминов, мы изучали взаимодействие циклогептанона (суберона) с аммиаком и водородом. При этом возможно было ожидать образования циклогептиламина. Этот амин впервые получен Марковниковым [2] восстановлением субероксима, а затем Вилльштеттером [3] из амида циклогептанкарбоновой кислоты. Свойства циклогептиламина исследованы недостаточно. Кроме того, можно было ожидать, что при повышенной температуре и в присутствии катализатора произойдет превращение семичленного кольца в низшие циклы.

Целью настоящей работы является решение вопроса о том, по которому из этих двух направлений пойдет реакция каталитического аминирования циклогептанона. В качестве катализатора был взят восстановленный никель на активной окиси алюминия. Катализатор показал свои хорошие аминирующие свойства и отсутствие побочных реакций в опытах с циклопентаноном.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез суберона был проведен по следующей схеме:

$$4NH_3 + (CH_3)_2SO_4 \rightarrow 2CH_3NH_2 + (NH_4)_2SO_4.$$

$$CH_3NH_2 + NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 \rightarrow CH_3 \cdot NHCO \cdot NH_2 + NH_3.$$

$$CH_3 \cdot NHCO \cdot NH_2 + HNO_2 \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \searrow \\ \quad N \cdot CO \cdot NH_2 \\ NO \nearrow \end{matrix} + H_2O.$$

$$\begin{matrix} CH_3 \searrow \\ \quad N \cdot CO \cdot NH_2 \\ NO \nearrow \end{matrix} \xrightarrow{KOH} CH_2N_2 + KOCN + 2H_2O.$$

$$C_6H_{10}{=}O \text{ (циклогексанон)} + CH_2N_2 \rightarrow \begin{matrix} CH_2 - CH_2 - CH_2 \searrow \\ | \qquad\qquad\qquad\quad C = O \\ CH_2 - CH_2 - CH_2 \nearrow \end{matrix} + N_2.$$

Для получения раствора диазометана в эфире была применена методика Эйстерта [4]. В эфирный раствор диазометана, полученный из 180 *г* N-нитрозо-N-метилмочевины, приливалось 120 *г* циклогексанона, 500 *мл* абсолютного метилового спирта и вносилось 5 *г* прокаленного поташа. При этом сразу же начиналось энергичное выделение азота. На следующий день реакционная смесь имела слабо-желтый цвет. После отгонки

эфира и спирта суберон выделялся разгонкой из колбы с дефлегматором. Выход суберона составлял ~65%, считая на взятый циклогексанон. Суберон имел т. кип. 177—179° (750 *мм*); d_4^{20} 0,9533; n_D^{20} 1,4615. В литературе для этого кетона даются следующие константы: т. кип. 178,2—178,8 (745 *мм*); d_4^{20} 0,9542; n_D^{20} 1,4625 [5].

Катализатор приготовлялся пропитыванием кусочков активной окиси алюминия раствором азотнокислого никеля, просушиванием, прокаливанием и восстановлением водородом при 350° в каталитической трубке; он содержал 15% тонкодисперсного никеля. Над этим катализатором, объем которого во всех опытах составлял 50 *мл*, пропускалась дозированная смесь паров циклогептанона, аммиака и водорода. Объемная скорость поступления кетона составляла 0,2 $ч^{-1}$. Аммиак и водород брались в 2—3-кратном избытке. Продукты реакции конденсировались в приемнике, охлажденном льдом. Продолжительность каждого опыта составляла 60 *мин*.

В полученных конденсатах после просушивания их твердым едким кали определялось содержание аминного азота по методу Франсуа [6]. Кроме того, производилось выделение составных частей конденсата и их исследование. Для этого конденсат обрабатывался разбавленной соляной кислотой. Неамины отделялись, промывались 3 раза водой. Водный раствор хлористоводородных солей аминов вместе с промывной водой подвергался частичной перегонке. Из дестиллата неамины выделялись высаливанием поташом. Все количество неаминов после просушивания подвергалось разгонке. Оставшийся в колбе раствор солей аминов обрабатывался твердой едкой щелочью до насыщения. Свободные амины, по отделении, просушивались твердым едким кали, затем металлическим натрием и разгонялись.

В таблице приведены условия восстановительного аминирования циклогептанона и полученные при этом результаты. Первые четыре опыта имели целью нахождение оптимальной температуры, при которой получается конденсат с наибольшим содержанием аминного азота. Опыты показали, что такой температурой является 190°. Повышение температуры сверх указанной ведет к уменьшению как количества конденсата, так и содержания в нем аминного азота. Опыты № 5—17 выполнены при 190° для установления продолжительности действия катализатора.

Таблица

Восстановительное аминирование циклогептанона

№ опыта	Температура в °C	Взято в реакцию			Выход конденсата		Содержание аминного азота в %
		суберона в *г*	аммиака в *г*	водорода в *л* (н. т. д.)	всего в *г*	после сушки в *г*	
1	190	10	4,4	4,5	10,2	8,7	8,49
2	230	10	4,4	4,5	10,2	9,3	7,93
3	260	10	5,2	4,5	10,0	8,4	4,66
4	290	10	4,4	4,5	7,6	6,2	4,13
5	190	10	4,4	4,5	9,8	8,5	8,03
6	190	10	4,4	4,5	9,9	8,6	—
7	190	10	4,0	4,5	9,6	8,5	8,20
8	190	10	5,0	4,5	10,2	9,4	—
9	190	10	5,2	4,5	10,4	9,5	7,51
10	190	10	4,8	4,5	10,2	9,4	—
11	190	10	4,4	4,5	10,3	9,4	6,28
12	190	10	4,0	4,5	10,1	9,3	—
13	190	10	4,4	4,5	10,3	9,2	6,40
14	190	10	4,0	4,5	9,8	8,7	—
15	190	10	4,0	4,5	9,9	8,7	6,86
16	190	10	4,0	4,5	10,3	9,7	—
17	190	10	4,0	4,5	10,3	9,6	6,06

Из 30 *г* конденсата опытов № 1—4 выделено 19,0 *г* аминов и 9,3 *г* неаминов. При разгонке аминов (при 750 *мм*) получено:

фр. I, т. кип. 133—136°;	6,6 *г*	содержит	14,08%	аминного	азота
фр. II, т. кип. 136—145°;	1,9 *г*	»	13,33%	»	»
фр. III, т. кип. 145—155°;	1,6 *г*	»	12,70%	»	»
фр. IV, т. кип. 155—190°;	2,8 *г*	»	9,77%	»	»
фр. V, т. кип. 190—220°;	1,9 *г*	»	9,05%	»	»
фр. VI, т. кип. 220—270°;	1,2 *г*	»	5,96%	»	»
Остаток	1,7 *г*				

Фракция I имела d_4^{20} 0,8645; n_D^{20} 1,4586. Солянокислая соль ее плавилась при 203°. бензоильное производное имело т. пл. 147°. На основании этих данных фракцию I следует считать циклогексиламином, для которого в литературе установлено: т. кип. 133,5—134° [7]; d^{24}0,863 n_D^{24} 1,4575; хлористоводородная соль плавится при 203—204° [8]; бензоильное производное имеет т. пл. 147° [9]; содержание азота для $C_6H_{13}N$ — 14, 14% . Другие фракции аминов этого конденсата идентифицировать не представилось возможным из-за недостатка вещества.

Из 9,3 *г* неаминов при разгонке (752 *мм*) получено:

фр. I, т. кип. 161—177°; 3,5 *г*
фр. II, т. кип. 177—180°; 4,2 *г*; d_4^{20} 0,9539; n_D^{20} 1,4619
Остаток 1,5 *г*

В соответствии со свойствами фракция II представляет собой неизмененный циклогептанон.

Из 65 *г* общего конденсата опытов № 5—17, проведенных при 190°, было выделено 31,7 *г* аминов и 29,2 *г* неаминов. Амины при разгонке (742 *мм*) дали:

фр. I, т. кип. 154—160°;	3,95 *г*	содержит	12,64%	аминного	азота
фр. II, т. тип. 161—162°;	15,6 *г*	»	12,29%	»	»
фр. III, т. кип. 162—166°;	3,1 *г*	»	12,07%	»	»
фр. IV, т. кип. 166—185°;	0,95 *г*	»	11,44%	»	»
Остаток	3,1 *г*				

Фракция II имела d_4^{20} 0,8701 и n_D^{20} 1,4642; бензоильное производное ее плавилось при 108—109°; хлорплатинат содержал 30,41% платины. При элементарном анализе этой фракции

Найдено %: C 74,20; H 13,07; N 12,29
$C_7H_{15}N$. Вычислено %: C 74,25; H 13,37; N 12,38

По всем этим данным фракция II соответствует 1′-амино-1-метилциклогексану, для которого в литературе приводятся следующие свойства: т. кип. 162—164° [10]; d_4^{20} 0,8702; n_D^{18} 1,4646; бензоильное производное имеет т. пл. 107—108° [11]; хлорплатинат этого амина по формуле $2C_6H_{11}$-$CH_2NH_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ содержит 30,69% платины.

Из остатка перегонки аминов была приготовлена чистая солянокислая соль в количестве 1,8 *г*. Раствор этой соли реагирует с азотистокислым натрием, выделяя нитрозамин в виде красно-бурой маслянистой жидкости. Содержание азота в соли найдено 5,11% ; хлорплатинат ее содержал 23,14% платины. Из соли было выделено свободное основание, для которого установлена по методу Сиволобова [12] т. кип. 286° (742 *мм*). Эти данные показывают, что здесь имеется вторичный амин состава $(C_6H_{11}CH_2)_2NH$ бис-(1-метилциклогексил)амин. Солянокислая соль этого амина, согласно формуле $(C_6H_{11}CH_2)_2NH \cdot HCl$, содержит 5,70% азота, а хлорплатинат состава $2(C_7H_{13})_2NH \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ содержит 23,56% платины.

Из 29,2 *г* неаминов при разгонке (742 *мм*) было получено:

фр. I, т. кип. 140—177°; 2,08 *г*
фр. II, т. кип. 177—179°; 13,85 *г*; d_4^{20} 0,9508; n_D^{20} 1,4619
фр. III, т. кип. 179—181°; 0,83 *г*
фр. IV, т. кип. 181—183°; 5,1 *г*
фр. V, т. кип. 183—190°; 2,15 *г*
Остаток 0,2 *г*

Фракция II по своим свойствам соответствует суберону. Фракция IV под действием металлического натрия выделяла водород; при элементарном ее анализе

Найдено %: C 73,56; H 12,30; O 14,14
$C_7H_{14}O$. Вычислено %: C 73,61; H 12,37; O 14,02

По литературным данным, температура кипения циклогептанола 184—185° (755 *мм*) [13]. Следовательно, фракция IV соответствует циклогептанолу, образовавшемуся из кетона в результате восстановления.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Опыты показали, что при взаимодействии циклогептанона с аммиаком и водородом при температурах 190—290° не образуется нормального продукта реакции — циклогептиламина. В процессе аминирования происходит превращение семичленного кольца в шестичленное. Состав продуктов реакции зависит от температуры. Восстановительное аминирование суберона при 190° дает конденсат, который содержит главным образом 1′-амино-1-метилциклогексан и в небольшом количестве соответствующий ему вторичный амин. Образование этих аминов происходит путем разрыва семичленного кольца по связи карбонил-метиленовая группа по схеме:

$$\begin{matrix} CH_2CH_2CH_2 \diagdown \\ | \qquad\qquad\qquad C=O + NH_3 + H_2 \\ CH_2CH_2CH_2 \diagup \end{matrix} \;\longrightarrow\; \begin{cases} \begin{matrix} CH_2\cdot CH_2CH\cdot CH_2NH_2 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2\;CH_2\;CH_2 \end{matrix} + H_2O \\ C_6H_{11}-CH_2NH\cdot CH_2-C_6H_{11} \end{cases}$$

Повышение температуры аминирования сверх 190° ведет к образованию смеси аминов, в которой преобладает циклогексиламин. Судя по температурам кипения полученных фракций и по содержанию в них аминного азота, эта смесь состоит из различных метилированных циклогексиламинов, первичных и вторичных. Некоторая часть исходного кетона не вступает в реакцию, а другая часть в опытах при 190°, путем восстановления, превращается в соответствующий спирт — циклогептанол.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано взаимодействие циклогептанона с аммиаком и водородом в присутствии никеля на активной окиси алюминия при температурах 190—290°.

2. Установлено, что в этих условиях происходит сжатие семичленного цикла в шестичленный с образованием 1′-амино-1-метилциклогексана.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
14.IV.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Попов и Н. И. Шуйкин, ДАН 101, № 2, 273 (1955); Изв. АН СССР, ОХН 1951, 140.
2. В. В. Марковников, ЖРХО 25, 375 (1893).
3. R. Willstätter, Ann. 317, 219 (1901).
4. Б. Эйстерт, Новые методы препаративной органической химии, ИЛ, М. 1950, стр. 128.
5. Н. А. Розанов и И. Беликов, ЖРХО 61, 2303 (1929).
6. M. Francois, C. r. 144, 857 (1907).
7. Н. А. Меншуткин, Soc. 89, 1536 (1906).
8. O. Wallach, Ann. 343, 46 (1905).
9. И. Хейльброн, Словарь органических соединений, ИЛ, М., 1949, стр. 600.
10. O. Wallach, Ann. 353, 299 (1907).
11. I. F. Gutt, Ber. 40, 2068 (1907).
12. А. Сиволобов, Ber. 19, 795 (1886).
13. В. В. Марковников, ЖРХО 25, 369 (1893).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 7

В. В. КОРШАК и С. В. ВИНОГРАДОВА

О ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИЭФИРАХ

СООБЩЕНИЕ 4. О ПОЛИЭФИРАХ СУЛЬФОНИЛДИВАЛЕРЬЯНОВОЙ КИСЛОТЫ

В одной из статей [1] нами были описаны полиэфиры тиодивалерьяновой кислоты с гликолями различного строения. С целью более детального изучения влияния атома серы в молекуле дикарбоновой кислоты на свойства получаемых из нее полиэфиров нами были синтезированы и исследованы полиэфиры сульфонилдивалерьяновой кислоты, т. е. дикарбоновой кислоты, содержащей в своей молекуле атом серы в виде сульфогруппы. Полиэфиры были получены и исследованы по методу, описанному нами ранее [2—4].

В табл. 1 приведены результаты, полученные нами при исследовании полиэфиров сульфонилдивалерьяновой кислоты и различных гликолей. Как видно из приведенных данных, температура плавления полиэфиров сульфонилдивалерьяновой кислоты увеличивается по мере роста метиленовой цепочки в исходном гликоле. Исключение представляет полиэфир нечетночленного пентаметиленгликоля, температура плавления которого на 2° ниже температуры плавления соседнего тетраметиленгликоля. Сопоставление температур плавления полиэфиров сульфонилдивалерьяновой кислоты с температурами плавления соответствующих полиэфиров себациновой и азелаиновой кислот показывает, что введение в молекулу полиметилендикарбоновой кислоты групп — SO_2 —вызывает увеличение температуры плавления получаемых из нее полиэфиров. Так, полиэтиленсебацинат плавится при 74°, полиэтиленазелаинат — при 44°, в то время как полиэфир этиленгликоля и сульфонилдивалерьяновой кислоты плавится при 82°. У последующих членов эта разница увеличивается и составляет более 20°, по сравнению с полиэфиром себациновой кислоты. Таким образом, наличие в полимере полярной — SO_2 — группы способствует увеличению температуры плавления полиэфира.

Представляло интерес сопоставить полиэфиры сульфонилдивалерьяновой кислоты с соответствующими полиэфирами тиодивалерьяновой кислоты, поскольку и в том и в другом случае в основную цепь входит атом серы. В табл. 2 приведены данные о полиэфирах тиодивалерьяновой кислоты. Сопоставление их с данными о полиэфирах сульфонилдивалерьяновой кислоты показывает, что они значительно отличаются друг от друга по своим температурам плавления. Так, температура плавления полиэфиров тиодивалерьяновой кислоты значительно ниже температур плавления соответствующих полиэфиров сульфонилдивалерьяновой кислоты (температуры плавления полиэфиров этиленгликоля будут 25 и 82° соответственно). Полиэфиры сульфонилдивалерьяновой кислоты гораздо менее растворимы в бензоле и спирте. Таким образом, весьма существенно, в каком виде входит сера в цепь полиэфира. Сульфидная сера вызывает понижение температуры плавления полиэфиров;

Таблица 1

Полиэфиры сульфонилдивалериановой кислоты

№ по пор.	Наименование гликоля	Температура в °C: плавления	перехода в вязко-жидкое состояние	перехода в текучее состояние	Растворимость в г/л: в спирте	в бензоле	Молекулярный вес по вязкости $K=1{,}29\cdot10^{-4}$ (крезол)	Внешний вид полиэфира
1	Этиленгликоль	82—86	75	81	—	—	4450	Непрозрачное твердое вещество
2	Тетраметиленгликоль	86—88	76	90	4,0	0,77	2660	» » »
3	Пентаметиленгликоль	84—86	79	88	—	—	3920	» » »
4	Гексаметиленгликоль	90—92	85	92	2,05	0,98	4750	» » »
5	Декаметиленгликоль	98—101	97	102	1,65	1,8	5700	» » »
6	Эйкозаметиленгликоль	114—117	—	120	—	0,8	3960	» » »
7	Пропиленгликоль	65—68	—	—	—	—	1420	» » »
8	Пропиленгликоль	64—68	40	65	—	—	1140	» » »
9	Бутандиол-1,3	32—35	28	43	—	2,1	3160	Прозрачное вещество
10	Диэтиленгликоль	64—66	—	—	—	—	2780	Непрозрачное вещество
11	Диэтиленгликоль	65—68	24	73	—	—	4960	» »
12	Триэтиленгликоль	24—27	—	—	—	—	3790	» »

же в метиленовой цепочке дикарбоновой кислоты групп $-SO_2-$, наоборот, вызывает увеличение температуры плавления полимера.

Уменьшение температуры плавления полиэфира при наличии в метиленовой цепочке связи —S— можно объяснить возрастающей гибкостью полимерной цепи за счет того, что атом серы в этом случае не имеет заместителей, препятствующих свободному вращению относительно связи —C——S—C—. Наличие же у атома серы таких объемистых заместителей, как два атома кислорода, создает уже у атома серы препятствия для вращения относительно связи C—S, и поэтому цепь становится более жесткой. Этот факт, а также и большая полярность $-SO_2-$ группы по сравнению с —S—делают цепь полимера, содержащую $-SO_2-$ группы более жесткой, что и отражается на температуре плавления этих полимеров.

Характерным является также и то, что полиэфиры полиметиленгликолей и тиодивалерьяновой кислоты более кристалличны, чем полиэфиры сульфонилдивалерьяновой кислоты. Так, определение на консистометре температур перехода в вязко-жидкое и текучее состояние показало, что разница в температурах перехода в вязко-жидкое и текучее состояние у полиэфиров себациновой и тиодивалерьяновой кислот составляет 1—2°, что указывает на их большую степень кристалличности. У поэфиров сульфонилдивалерьяновой кислоты эта разница больше и составляет 5—14°, что говорит о меньшей степени их кристалличности. Уменьшение степени кристалличности полиэфиров сульфонилдивалерьяновой кислоты может быть объяснено наличием в их молекуле групп $-SO_2-$, которые благодаря своему большому объему нарушают плотную упаковку полимерных цепей, создаваемую длинной метиленовой цепочкой дикарбоновой кислоты типа себациновой.

Введение в молекулу гликоля

боковой метильной группы, простой эфирной связи, заметно понижает температуру плавления полиэфиров сульфонилдивалерьяновой кислоты по сравнению с соответствующим полиэфиром полиметиленгли-

Таблица 2

Полиэфиры тиодивалерьяновой кислоты

№ по пор.	Наименование гликоля	Температура в °С			Растворимость в спирте в г/л	Молекулярный вес
		плавления	перехода в вязкожидкое состояние	текучести		
1	Этиленгликоль	25—28	—	—	6,2	3530
2	Триметиленгликоль	—39—36	—	—	6,3	2760
3	Тетраметиленгликоль	37—38	39	42,5	10,0	4720
4	Пантаметиленгликоль	40—42	43	44	11,35	2580
5	Гексаметиленгликоль	44—46	44	46	4,65	6600
6	Декаметиленгликоль	54—57	59	60,5	3,3	5200
7	Эйкозаметиленгликоль	76—79	83	85,5	0,93	3560
8	Пропиленгликоль	—39÷34	—	—	15,7	1970
9	Бутандиол-1,3	—41÷36	—	—	14,9	2250
10	Диэтиленгликоль	—39÷35	—	—	7,95	1960
11	Триэтиленгликоль	—42÷37	—	—	11,05	1600

коля. Так, полиэфир сульфонилдивалерьяновой кислоты и пропиленгликоля плавится при 65°, т. е. на 17° ниже полиэфира этиленгликоля. Полиэфир диэтиленгликоля плавится ниже полиэфира пентаметиленгликоля на 18°. Сравнение же температур плавления полиэфиров диэтиленгликоля и триэтиленгликоля показывает, что накопление в гликоле простых эфирных связей понижает температуру плавления полиэфиров сульфонилдивалерьяновой кислоты. Таким образом, в этом случае сульфонилдивалерьяновая кислота не отличается от себациновой, полиэфиры которой с гликолями, содержащими в своей цепи простые эфирные связи или боковые метильные группы, плавятся ниже полиэфиров соответствующих полиметиленгликолей.

В заключение авторы выражают признательность Р. Х. Фрейдлиной за любезно предоставленную в их распоряжение сульфонилдивалерьяновую кислоту.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы и исследованы полиэфиры сульфонилдивалерьяновой кислоты и гликолей различного строения, как-то: гликолей общей формулы $HO(CH_2)_nOH$, где $n = 2,4,5,6$ 10, 20, пропиленгликоля, бутандиола-1,3, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля.

2. На основании полученных данных обсужден вопрос о влиянии строения исходных компонентов на физические свойства получаемых из них полиэфиров.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
31.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, ЖОХ 26, 732 (1956).
2. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, ЖОХ 26, 539 (1956).
3. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, ЖОХ 26, 544 (956)
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова и Е. С. Власова, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 1089.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1957, № 7

В. В. КОРШАК и С. В. ВИНОГРАДОВА

О ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИЭФИРАХ

СООБЩЕНИЕ 5. ПОЛИЭФИРЫ ДИГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

В предыдущих сообщениях нами были рассмотрены полиэфиры, полученные из дикарбоновых кислот, содержащих в своей молекуле боковую метильную [1], паранитрофенильную [1] группу или сульфидную связь [2]. Исследование этих полиэфиров показало, что изменение строения кислоты оказывает влияние на свойства получаемых из данных кислот полиэфиров. С целью продолжения исследования в этом направлении представляло интерес выяснение влияния на свойства полиэфиров наличия в исходной дикарбоновой кислоте простой эфирной связи, поскольку присутствие таковой в молекуле гликоля [3] оказывало существенное влияние на свойства полиэфира. В качестве объекта исследования нами были выбраны полиэфиры дигликолевой кислоты.

Метод получения и исследования полиэфиров был описан нами ранее [3,4]. В табл. 1 приведены полученные нами результаты. Полиэфиры дигликолевой кислоты № 1—8, 10, 12 и 13 были получены нагреванием исходных компонентов в токе азота при 100°—6*ч*, 120°—2 *ч*, 140°—4 *ч*, 170°—8 *ч*, после чего нагревание было продолжено в вакууме 1—2 *мм*: при 170°—5 *ч*, 200°—16 *ч*. Полиэфиры № 9, 11 получались нагреванием реакционной смеси в токе азота: при 170°—10 *ч*, 190°—2 *ч*, затем нагревание продолжено в вакууме 1—2 *мм* при 190°—2 *ч*, 200°—18 *ч*.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из сопоставления температур плавления полиэфиров полиметиленгликолей (см табл. 1), по мере роста метиленовой цепочки в исходном гликоле температура плавления полиэфира увеличивается. Исключение представляет лишь полиэфир тетраметиленгликоля, который плавится выше полиэфиров соседних гликолей. Такое аномальное поведение в отношении температуры плавления у полиэфиров тетраметиленгликоля наблюдалось нами и ранее в рядах полиэфиров полиметиленовых дикарбоновых кислот, например глутаровой, янтарной, адипиновой. Характерным для полиэфиров дигликолевой кислоты с триметиленгликолем и пентаметиленгликолем является то, что они долгое время после реакции (3—4 недели) остаются жидкими и, лишь постепенно кристаллизуясь, превращаются в воскоподобные вещества. Определение на консистометре температур перехода в вязко-жидкое и текучее состояние у полиэфиров дигликолевой кислоты показало, что полиэфиры триметиленгликоля и пентаметиленгликоля имеют более низкие температуры перехода, чем температуры перехода в вязко-жидкое состояние полиэфиров соседних четночленных гликолей (так, температура перехода в вязко-жидкое состояние у полиэфира этиленгликоля — 20°, у триметиленгликоля — 42°, тетраметиленгликоля — 70°, пентаметиленгликоля — 14°). Это указывает на то, что полиэфир триметиленгликоля имеет более гибкую полимерную цепь, чем полиэфир этиленгликоля, а полиэфир пентаметиленгликоля более гибкую, чем полиэфир тетраметиленгликоля.

Полимерная цепь по мере увеличения количества метиленовых групп

в звене у полиэфиров гексаметиленгликоля, декаметиленгликоля, эйкозаметиленгликоля становится все более регулярной, что и сказывается в увеличении температуры перехода в вязко-жидкое состояние. Введение в молекулу гликоля простой эфирной связи (например, полиэфир диэтиленгликоля) вызывает понижение температуры плавления полиэфира дигликолевой кислоты по сравнению с соответствующими полиэфирами полиметиленгликоля. Так, полиэфир диэтиленгликоля и дигликолевой кислоты плавится при 2°, в то время как полиэфир пентаметиленгликоля плавится при 30°. Введение боковой метильной группы в молекулу гликоля в случае пропиленгликоля не влияет на температуру плавления, однако температура перехода в вязко-жидкое состояние при этом уменьшается. Наличие же боковой метильной группы в случае полиэфира бутандиола-1,3 вызывает заметное уменьшение температуры плавления полиэфира по сравнению с температурой плавления полиэфира триметиленгликоля.

Полиэфиры дигликолевой кислоты обладают незначительной растворимостью в бензоле и спирте, причем в бензоле они менее растворимы, чем в спирте. Наибольшей растворимостью в бензоле обладают полиэфиры гексаметиленгликоля и декаметиленгликоля (навески этих полиэфиров по 0,5 г полностью растворились в 10 мл бензола).

Для выяснения влияния на свойства полиэфиров простой эфирной связи в молекуле дикарбоновой кислоты целесообразно сравнить свойства полиэфиров дигликолевой кислоты со свойствами соответствующих полиэфиров глутаровой кислоты, поскольку дигликолевая кислота отличается от глутаровой только тем, что у нее в молекуле вместо одной метиленовой группы стоит простая эфирная связь.

Нами было показано ранее [3], что наличие простой эфирной связи в молекуле гликоля вызывает

Таблица 1

Полиэфиры дигликолевой кислоты

№ по пор.	Наименование гликоля	Температура в °C			Растворимость в г/л		Мол. вес по вязкости $K=0{,}93 \cdot 10^{-4}$ (бензол) $K=1{,}29 \cdot 10^{-4}$ (крезол)	Внешний вид полиэфира
		плавления	перехода в вязко-жидкое состояние	текучести	в спирте	в бензоле		
1	Этиленгликоль	17—20	—20	10	0,25	—	3450	Густая жидкость
2	Триметиленгликоль	29—32	—42	—	—	—	3940	Кристал. после длит. стояния
3	Тетраметиленгликоль	67—70	70	72	3,95	0,8	4260	Непрозрачный белого цвета
4	Пентаметиленгликоль	30—33	—14	37	—	—	2600	Кристал. после продолж. стояния
5	Гексаметиленгликоль	47—51	42	45	8,05	0,5 г р-р в 5 мл	7400	Непрозрачный, тверд., белого цвета
6	Декаметиленгликоль	61—64	65	67	2,5	То же	7840	» » » »
7	Эйкозаметиленгликоль	86—89	91	92	0,85	2,1	8350	» » » »
8	Пропиленгликоль	17—21	—27	6	—	2,1	2440	Каучукоподобный прозрачный
9	Пропиленгликоль	18—21	—	—	—	—	2790	» »
10	Бутандиол-1,3	1—5	—	—	25,45	5,5	2270	Густая жидкость
11	Бутандиол-1,3	3—8	—	—	—	—	3810	» »
12	Диэтиленгликоль	2—6	—34	—3	35,3	1,2	2790	Жидкий
13	Триэтиленгликоль	—6 ÷ —3	—	—10	—	—	3990	»

уменьшение температуры плавления полученного из него полиэфира по сравнению с соответствующим полиэфиром полиметиленгликоля, что объяснялось нами увеличением гибкости полимерной цепи за счет наличия в ней простых эфирных связей. По аналогии с этим казалось, что наличие и в дикарбоновой кислоте простой эфирной связи должно сопровождаться уменьшением температур плавления получаемых из нее полиэфиров по сравнению с полиэфирами соответствующей дикарбоновой кислоты, содержащей в своей молекуле только метиленовые группы. Однако сравнение температур плавления сответствующих полиэфиров дигликолевой и глутаровой кислот, данные о которых приведены в табл. 2, показывает, что

Таблица 2

Полиэфиры глутаровой кислоты

Наименование гликоля	Температура плавлениия в °C	Растворимость в г/л		Молекулярный вес
		бензол	спирт	
Этиленгликоль	—19 ÷ —12	180,4	—	1200
Триметиленгликоль	35—36	—	7,3	1900
Тетраметиленгликоль	36—38	—	5,5	3600
Пентаметиленгликоль	22—25	—	12,5	2700
Гексаметиленгликоль	28—34	1,74	20,0	2200
Декаметиленгликоль	55—58	171,2	1,5	3800
Эйкозаметиленгликоль	77—80	—	—	—
Пропиленгликоль	—25 ÷ —18	182,3	—	1800
Бутандиол-1,3	—36 ÷ —34	—	—	2000
Диэтиленгликоль	—30 ÷ —24	184,4	—	2500
Триэтиленгликоль	—36 ÷ —28	195,5	—	2600

замена в глутаровой кислоте метиленовой группы на простую эфирную связь вызывает не понижение температур плавления полиэфиров, а, наоборот, увеличение. Наибольшее увеличение в температурах плавления у полиэфиров первых четночленных метиленгликолей — этиленгликоля и тетраметиленгликоля (разница в температурах плавления в случае этих гликолей для полиэфиров дигликолевой и глутаровой кислот составляет 36,37°). По мере роста метиленовой цепочки эта разница уменьшается; так, у полиэфира гексаметиленгликоля она составляет 19°, у декаметиленгликоля — 16°, у эйкозаметиленгликоля—9°.

Температуры плавления полиэфиров нечетночленных полиметиленгликолей отличаются друг от друга меньше. Увеличение температур плавления полиэфиров дигликолевой кислоты, по сравнению с полиэфирами глутаровой, на наш взгляд, можно объяснить увеличением полярности карбоксильных групп за счет наличия в дигликолевой кислоте связи —О—. Бо́льшая полярность карбоксильных групп в случае дигликолевой кислоты подтверждается тем фактом, что константы диссоциации ее значительно превышают константы диссоциации глутаровой кислоты. Так, первая константа электролитической диссоциации дигликолевой кислоты при 25° равна $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ [5], вторая—$37 \cdot 10^{-6}$ [6], в то время, как первая константа электролитической диссоциации глутаровой кислоты при 25° составляет всего лишь $4{,}75 \cdot 10^{-5}$ [7], вторая — $2{,}9 \cdot 10^{-6}$ [8].

Наличие в полимерной цепи более полярных групп делает ее более жесткой, что и сказывается на увеличении температур плавления полиэфиров, обладающих такими цепями. С другой стороны, возникает вопрос, почему же все-таки в полиэфирах дигликолевой кислоты, обладающих бо́льшей жесткостью цепи за счет бо́льшей полярности карбонильных групп, не сказывается смягчающего действия на эту жесткость простой эфирной связи, которая, как известно, в случае полиэфиров диэтиленгликоля, триэтиленгликоля приводит к значительному понижению температур плавления полиэфиров. Объяснение этому можно найти, рассмотрев детальное строение полимерных цепей полиэфиров дигликолевой

кислоты (например, полиэфира этиленгликоля) и полиэфира глутаровой кислоты с диэтиленгликолем:

$$\text{I)}\ \ -O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-O-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_2-O-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_2-O-CH_2-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_2-O-$$

$$\text{II)}\ \ -O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-CH_2-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-CH_2-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$$

Из приведенного графического изображения видно, что положение простой эфирной связи в случае I и II пространственно неравноценно. В случае полиэфира дигликолевой кислоты простую эфирную связь блокируют большие карбонильные группы, в случае же полиэфира диэтиленгликоля объемные карбонильные группы удалены от простой эфирной связи метиленовыми группами, что уменьшает их блокирующий эффект. Блокирование карбонильными группами простой эфирной связи в случае полиэфиров дигликолевой кислоты приводит к тому, что свободное вращение связи С—О—С в остатке дигликолевой кислоты затруднено и не может проявиться в такой мере, как у полиэфиров диэтиленгликоля, т. е. смягчающее действие простой эфирной связи у полиэфира дигликолевой кислоты подавлено наличием по соседству больших блокирующих групп. Таким образом, повышение температур плавления полиэфиров дигликолевой кислоты, несмотря на наличие в ее молекуле простой эфирной связи, по сравнению с полиэфирами глутаровой кислоты может быть объяснено двумя обстоятельствами: 1) увеличением жесткости полимерной цепи за счет наличия в ней более полярных карбонильных групп; 2) стереохимическим фактором, проявляющимся в блокировании простой эфирной связи в остатках дигликолевой кислоты объемными карбонильными группами, что затрудняет свободное вращение относительно связи С—О—С, т. е. уменьшает тем самым гибкость полимерной цепи.

Такое рассмотрение полиэфиров дигликолевой кислоты и объяснение уменьшения гибкости их полимерных цепей блокирующим действием карбонильных групп навело нас на мысль рассмотреть в таком же плане полиэфиры щавелевой и малоновой кислот. Сопоставление графических изображений полиэфирных цепей этих кислот, например, с этиленглико-

$$-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_2-O-$$

$$-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_2-O-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_2-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$$

лем на наш взгляд, позволяет объяснить различие в температурах плавления этих полиэфиров. Действительно, сравнение структуры цепи полиэтиленоксалата с полиэтиленмалонатом показывает, что у них существует различие во взаимном расположении карбонильных групп и простой эфирной связи. Так, в случае полиэфира щавелевой кислоты между карбонильными группами заключена одна метиленовая и одна простая эфирная связь (мы будем рассматривать верхние части зигзагообразной цепи, т. е. то, что находится между соседними карбонильными группами, между стрелками), в случае малоновой кислоты — 5 групп, из них три метиленовые и две простые эфирные связи.

В случае щавелевой кислоты атом кислорода простой эфирной связи, с одной стороны, блокирует объемная карбонильная группа. У малоновой же кислоты простая эфирная связь отделена от карбонильной группы метиленовыми группами. Таким образом, в случае полиэфира щавелевой кислоты влияние простой эфирной связи на гибкость цепи будет подавлено за счет пространственных препятствий, создаваемых карбонильной группой, в то время как в случае малоновой кислоты простая эфирная связь находится энергетически в более выгодных условиях, да и число их больше. Исходя из этих соображений, полимерная цепь полиэфира малоновой кислоты должна обладать большей гибкостью, чем у полиэфира щавелевой кислоты, к тому же не следует забывать и то обстоятельство, что у полиэфира щавелевой кислоты жесткость цепи должна быть увеличена и за счет большого взаимодействия карбонильных групп, расположенных рядом.

Бóльшая гибкость полимерных цепей в случае полиэфира малоновой кислоты и находит свое отражение в том факте, что температура плавления полиэтиленмалоната намного ниже температуры плавления полиэтиленоксалата. Рассмотрение полиэфиров нечетночленных полиметиленгликолей также указывает на то, что и в этом случае более высокая температура плавления полиэфира щавелевой кислоты [10] может быть объяснена таким же путем. Структура полиэфиров триметиленгликоля со щавелевой и малоновой кислотами может быть изображена следующим образом:

$$\text{—O—C(=O)—C(=O)—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—C(=O)—C(=O)—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—C(=O)—C(=O)—}$$

$$\text{—O—C(=O)—CH}_2\text{—C(=O)—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—C(=O)—CH}_2\text{—C(=O)—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—C(=O)—CH}_2\text{—C(=O)—}$$

Из этой структуры видно, что в то время как у полиэфира щавелевой кислоты карбонильные группы блокируют простую эфирную связь, в случае полиэфира малоновой кислоты это не имеет места, что и объясняет значительно меньшую температуру плавления политриметиленмалоната по сравнению с политриметиленоксалатом.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы и исследованы полиэфиры дигликолевой кислоты с гликолями общей формулы: $HO(CH_2)_nOH$, где $n = 2$—6, 10, 20, пропиленгликолем, бутандиолом-1,2, диэтиленгликолем, триэтиленгликолем.

2. На основании полученных данных обсужден вопрос о влиянии строения исходных компонентов на физические свойства получаемых из них полиэфиров.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
31.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 746.
2. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, ЖОХ 26, 732 (1956).
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова и Е. С. Власова, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 6, 1097.
4. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, ЖОХ 26, 539 (1956).
5. W. Ostwald, J. Phys. Chem. 3, 186 (1889).
6. R. W. Wegscheider, Monatsh. 23, 624, 635 (1902).
7. A. Smith, J. Phys. Chem. 25, 194 (1898).
8. J. Chandler, J. Am. Chem. Soc. 30, 713 (1908).
9. В. В. Коршак, С. В. Виноградова и Е. С. Власова, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 6, 1089.
10. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, ЖОХ 26, 544 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 7

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. Д. ПЕТРОВ, Е. Б. СОКОЛОВА и ГАО ЧИН-ЛАН

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРЕТИЧНОГО БУТИЛЛИТИЯ С ЭФИРАМИ КИСЛОТ

В ряде исследований было показано [1], что трет. бутилмагнийгалогениды реагируют с эфирами кислот по аномальным схемам, приводящим к симметричным кетонам с радикалами, отвечающими радикалам взятых кислот, к вторичным спиртам — продуктам восстановления этих кетонов, к двувторичным гликолям и т. д. Механизм этой реакции, протекающей, в случае эфиров низкомолекулярных кислот при обычных температурах (в серном эфире), а в случае эфиров высокомолекулярных кислот — при повышенных до 100° температурах (в среде ксилола), был представлен нижеследующими схемами:

$$2RCOOR_1 + 2R_2MgX \rightarrow 2RCOOMgX + R_2 + H,\ R_2 - H + R_1 + H,\ R_1 - H \rightarrow RCOR + MgCO_3 + MgX_2 \ldots \quad (1)$$

или

$$2R_2MgX \rightarrow Mg(R_2)_2 + MgX_2; \quad 2RCOOR_1 + 2MgX_2 \rightarrow 2R_1X + 2RCOOMgX \text{ и т. д.} \ldots \quad (2)$$

Возможность омыления эфира кислоты в этих условиях была экспериментально проверена нагреванием гептилового эфира пальмитиновой кислоты с безводным хлористым магнием, в результате чего был выделен хлористый гептил [2]. Было также установлено [3], что при замене магния на натрий и при приливании к последнему смеси трет. бутилхлорида и эфиров масляной и изомасляной кислот, лишь в случае последнего эфира удается провести реакцию по нормальной схеме и получить с невысоким выходом (19%) дитрет. бутилизопропилкарбинол. В случае же эфира масляной кислоты получились лишь трет. бутилпропилкетон и отвечающий ему вторичный спирт. В настоящем исследовании мы заменили натрий на литий и от одностадийной схемы проведения синтеза перешли к двухстадийной, причем конденсация Li-алкила с эфирами кислот осуществлялась при весьма низкой температуре — 35 — 40°. В этих условиях, обеспечивших протекание реакции по схеме чистого металлорганического синтеза

$$RCOOR_1 + 2CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-Li \rightarrow R-\underset{CH_3-\underset{CH_3}{C}-CH_3}{\overset{CH_3-\overset{CH_3}{C}-CH_3}{C}}-OH \quad (3)$$

в отличие от (1) и (2), где реакции частично проходили и по радикальной и по ионной схемам, были достигнуты весьма высокие выходы третичных спиртов (см. таблицу). Выход спиртов снижается с ростом длины R, а также в случае синтеза двутретичных гликолей. Характерной особенностью этой реакции явилось полное отсутствие побочных восстановительных процессов — даже в случае взаимодействия с эфиром муравьиной кислоты (сравни с [4]). Кетон типа RCOR был найден лишь в виде следо- только в случае такого высокомолекулярного эфира, как эфир ундециленовой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение трет. бутиллития и конденсация его со сложными эфирами проводились в следующих условиях. К мелко нарезанному металлическому литию в абсолютном эфире при температуре — 35—40° (наружное охлаждение сухой лед — ацетон) в атмосфере азота прибавлялся раствор трет.бутилхлорида в равном объеме эфира при

Таблица

Формулы полученных спиртов	Выход в %	Т. кип. в °С (P в мм рт. ст.)	Т. пл. в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	MR найдено	MR вычислено	Найдено в % C	Найдено в % H	Найдено в % OH	Вычислено в % C	Вычислено в % H	Вычислено в % OH	Выход кетонов в % $RCOR_2$	Выход кетонов в % RCOR
$(CH_3)_3C-CH(OH)-C(CH_3)_3$	85,3	116 (164)	51	—	—	—	—	75,15 75,14	14,04 13,97	11,2	74,87	13,97	11,8	—	—
$(CH_3)_3C-C(OH)[C(CH_3)_3]-CH_2-CH_2-CH_3$	66,7	101 (22)	—	1,4542	0,8652	58,28	59,14	77,40 77,35	14,09 14,15	8,65	77,35	14,07	9,12	11,3	—
$(CH_3)_3C-C(OH)[C(CH_3)_3]-CH(CH_3)-CH_3$	88,1	78 (4)	—	1,4655	0,8853	58,40	59,14	77,50 77,40	14,00 14,08	9,00	77,35	14,07	9,12	1,1	—
$(CH_3)_3C-C(OH)[C(CH_3)_3]-(CH_2)_5-CH_3$	50,5	128 (7,5)	—	1,4569	0,8603	72,18	72,99	78,45 78,52	14,03 13,95	6,91	78,85	14,14	7,45	30,6	—
$(CH_3)_3C-C(OH)[C(CH_3)_3]-(CH_2)_8-CH=CH_2$	24,6	165 (4)	—	1,4676	0,8698	90,20	91,00	80,93 80,85	13,62 13,66	5,77	80,78	13,72	6,03	12,0	1,3
$(CH_3)_3C-C(OH)[C(CH_3)_3]-(CH_2)_4-C(OH)[C(CH_3)_3]-C(CH_3)_3$	26,3	183 (2)	104 105	Молекулярный вес найдено 330 вычислено 342,6		—	—	77,05 77,15	13,40 13,24	10,2	77,12	13,53	9,93	—	—

интенсивном перемешивании. После добавления всего количества хлорида реакционная смесь перемешивалась еще полчаса. Температура — 35 до — 40° была выбрана на основе предварительных опытов, показавших, что при — 55° конденсация не проходит, а при — 20° разложение Li-органического соединения под действием этилового эфира становится весьма значительным.

К полученному литийорганическому соединению приливалась смесь сложного эфира и серного эфира. Количество трет.бутиллития бралось двойное потив требуемого по уравнению (3). Удалив охлаждающую баню, продолжали перемешивание еще 1 *ч*. Реакционная смесь разлагалась льдом, подкислялась HCl и экстрагировалась эфиром. После отгонки эфира продукт реакции омылялся 15%-ным спиртовым раствором NaOH для удаления не прореагировавшего сложного эфира (омыление не проводилось лишь в опыте с этилформиатом) и разгонялся в вакууме на колонке. Полученные фракции анализировались.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что в отличие от магнийхлор-трет.бутила, реагирующего с эфирами кислот по аномальным схемам, литий-трет.бутил при —35—40° образует с высокими выходами третичные спирты и гликоли.

2. Впервые синтезированы: 2,2-диметил-, 3-трет.бутилнонанол-3, 2,2-диметил-3-трет.бутилтридецен-12-ол-3; 2, 2, 9, 9-тетраметил, 3,8-дитрет.бутилдекандиол-3,8.

Московский ордена Ленина
Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
29.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Петров и Е. Б. Соколова, ЖОХ 8, 199 (1938); А. Д. Петров и П. С. Санин, ЖОХ 8, 195 (1938); 9, 2199 (1939) и др.
2. А. Д. Петров и Н. А. Рослова, ЖОХ 10, 973 (1940).
3. E. Cadwalader, A. Fookson, T. Mears, F. Howard, J. Nat. St. Research 41, 111 (1948).
4. А. Е. Фаворский и Л. М. Колотова, ЖРФХО 38, 759 (1906).

А. Ф. ПЛАТЭ и Г. А. ТАРАСОВА

ПОЛУЧЕНИЕ 1, 2, 3, 4, 7, 7-ГЕКСАХЛОРБИЦИКЛО-(2,2,1)-ГЕПТАДИЕНА-2,5 КОНДЕНСАЦИЕЙ ГЕКСАХЛОРЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С АЦЕТИЛЕНОМ

За последнее время гексахлорциклопентадиен нашел широкое применение для получения ряда инсектицидов, в частности альдрина, дильдрина, хлордана, гептахлора и др. [1]. Для синтеза альдрина, одного из важнейших инсектицидов этого ряда, исходными компонентами являются гексахлорциклопентадиен и бицикло-(2,2,1)-гептадиен-2,5; окислением альдрина получают инсектицид дильдрин. Более активным, чем альдрин, является его пространственный изомер — изодрин, который может быть получен диеновым синтезом из циклопентадиена и 1,2,3,4,7,7-гексахлорбицикло-(2,2,1)-гептадиена-2,5 [1]:

(I)

Если изодрин окислить до соответственной окиси, то получается инсектицид эндрин — пространственный изомер дильдрина. Следует отметить, что истинные пространственные конфигурации молекул этих соединений пока не установлены.

Таким образом, 1,2,3,4,7,7-гексахлорбицикло-(2,2,1)-гептадиен-2,5 является исходным продуктом для получения двух активных инсектицидов — изодрина и эн-

дрина, а поэтому синтез его имеет большое практическое значение. Однако этот синтез описан лишь в нескольких патентах. Согласно патентам «Шелл Девелопмент Компани» [2, 3] 1,2,3,4,7,7-гексахлорбицикло-(2,2,1)-гептадиен-2,5 получают в две стадии: нагреванием гексахлорциклопентадиена и хлористого винила при 2 *атм* и 120° в течение 48 *ч* получают 1,2,3,4,5,7,7-гептахлорбицикло-(2,2,1)-гептен-2 (II), от которого действием спиртовой щелочи отщепляют хлористый водород:

$$C_5Cl_6 + CH_2{=}CHCl \longrightarrow C_7H_3Cl_7\ (II) \xrightarrow[ROH]{KOH} C_7H_2Cl_6\ (I)$$

Фирма «Велискол Кемикал Корпорэйшн» патентует [4] аналогичный двухстадийный процесс, однако диеновая конденсация проводится при 200° в течение 14 *ч*. В патенте Хаймена [5] указывается на получение (I) в одну стадию взаимодействием гексахлорциклопентадиена с ацетиленом при 180° и 2—4 *атм* в течение 5 *ч*. В первых трех патентах приводятся следующие температуры кипения для (I): 128—145° (18 *мм*) [2,3] и 128—130° (7 *мм*) [4]. В патенте Хаймена [5] говорится, что при кристаллизации из гексана был получен твердый продукт с т. пл. 332—334°, который является или 1,2,3,4,7,7-гексахлорбицикло-(2,2,1)-гептадиеном-2,5 или его полимером. Других констант в упомянутых выше патентах не приводится.

По аналогии с получением бицикло-(2,2,1)-гептадиена-2,5 путем конденсации циклопентадиена с ацетиленом под давлением [6], но в несколько других условиях, нами был синтезирован 1,2,3,4,7,7-гексахлорбицикло-(2,2,1)-гептадиен-2,5 конденсацией гексахлорциклопентадиена с ацетиленом в автоклаве:

$$C_5Cl_6 + CH{\equiv}CH \longrightarrow C_7H_2Cl_6\ (I)$$

Реакция продолжалась 8—11 *ч* при начальном давлении ацетилена 15 *атм* и при температуре 120—145°; выход (I) достигал 16—46%.

Полученный нами 1,2,3,4,7,7-гексахлорбицикло-(2,2,1)-гептадиен-2,5 после очистки путем ректификации на колонке и перекристаллизации при низкой температуре из этилового спирта имел следующие свойства: т. зам. —0,1°; т. кип. 125—126° (10 *мм*); n_D^{20} 1,5550; d_4^{20} 1,6606; *MR* найдено: 57,76; вычислено для $C_7H_2Cl_6$ 2F *MR* 58,39; *M* (криоскопически в бензоле) найдено 297,5; 303,8; вычислено для $C_7H_2Cl_6$ *M* 298,63. Таким образом, из приведенных нами данных следует, что упомянутый в патенте [5] твердый продукт с т. пл. 332—334°, полученный при конденсации гексахлорциклопентадиена с ацетиленом, не является 1,2,3,4,7,7-гексахлорбицикло-(2,2,1)-гептадиеном-2,5.

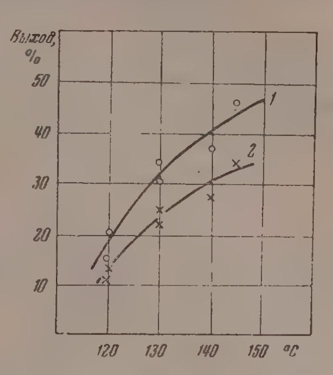
Конденсацией полученного нами препарата (I) с циклопентадиеном Н. Н. Мельниковым и Л. Г. Вольфсон был получен изодрин с т. пл. 236° (литературные данные [2]: т. пл. 240—242°); токсикологические испытания показали его высокую инсектицидную активность.

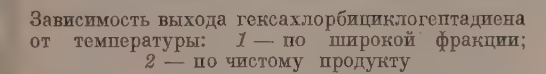
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты по конденсации гексахлорциклопентадиена с ацетиленом проводились во вращающемся стальном автоклаве емкостью 150 *мл* с электрообогревом. Гексахлорциклопентадиен был получен от НИУИФ и предварительно подвергался очистке, так как было замечено, что наличие в нем примесей неблагоприятно сказывается на течении реакции и выходе продукта конденсации. Для очистки применялись следующие методы: ректификация на колонке эффективностью 30 теоретических тарелок, хроматография на силикагеле и вымораживание. Константы применявшихся в дальнейшей работе отдельных образцов гексахлорциклопентадиена лежали в следующих пределах: т. зам. + 8,0— +10,3°; n_D^{20} 1,5647 -1,5652; d_4^{20} 1,7070—1,7084. Литературные данные: т. зам. + 10,8°; n_D^{20} 1,5647 [7]; d_4^{25} 1,7035 [8].

В каждый опыт бралось 20 *г* гексахлорциклопентадиена и 5 *мл* пентановой фракции (т. кип. 30—40°); давление ацетилена в автоклаве доводилось до 15 *атм* (примерно 15% избытка ацетилена по сравнению с теоретическим количеством). Нагревание продолжалось 8—11 *ч* с перерывом на ночь. От продукта реакции сперва отгонялась пентановая фракция и удалялся избыток ацетилена, после чего смесь разгонялась в вакууме при 9—12 *мм*. За целевой продукт принимались фракции с т. кип. 120—130° (12 *мм*); они имели показатель преломления n_D^{20} в пределах 1,5562—1,5580. Выход этих фракций в зависимости от температуры опыта показан на фигуре (кривая *1*).

Эти фракции из разных опытов были соединены вместе и подвергнуты разгонке на колонке со стеклянной насадкой эффективностью 20 теоретических тарелок. При этом 73% (по весу) продуктов перегналось при 125—126° (10 *мм*); константы выделенной узкой фракции были: n_D^{20} 1,5550; d_4^{20} 1,6622; т. зам.— 1,5°. После двукратной перекристаллизации из этилового спирта при — 35° показатель преломления не изменился, однако удельный вес несколько понизился, а темпераура замерзания повысилась; полученный 1,2,3,4,7,7-гексахлорбицикло-(2,2,1)-гептадиен-2,5 имел приведенные в общей части константы. Препарат представлял собой вязкую маслянистую жидкость, чуть желтоватую, с терпеновым запахом:




Зависимость выхода гексахлорбициклогептадиена от температуры: *1* — по широкой фракции; *2* — по чистому продукту

Найдено %: C 28,41; 28,45; H 0,75; 0,77; Cl 70,68; 70,95
$C_7H_2Cl_6$. Вычислено %: C 28,13; H 0,67; Cl 71,20

Поскольку было показано, что из широкой фракции с т. кип. 120—130° (12 *мм*) можно выделить не менее 73% чистого препарата (I), был сделан соответственный пересчет выходов (I), полученных в разных опытах. Эти результаты приведены на фигуре (кривая *2*).

ВЫВОДЫ

Конденсацией гексахлорциклопентадиена с ацетиленом под давлением получен 1,2,3,4,7,7-гексахлорбицикло-(2,2,1)-гептадиен-2,5-исходный продукт для синтеза инсектицидов изодрина и эндрина.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
1.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Попов, Справочник по ядохимикатам, ГХИ, М., 1956.
2. S. Soloway, Ам. пат. 2676132; C. A. 48, 8474 (1954).
3. R. Lidov, Ам. пат. 2717851; РЖХим, № 21, 69035 П (1956).
4. M. Kleiman, Ам. пат. 2736730; C. A. 50, 10780 (1956).
5. J. Hyman and Co, Бельг. пат. 498176; C. A. 49, 372 (1955).
6. А. Ф. Платэ и М. А. Прянишникова, Изв. АН СССР, ОХН **1956**, 741.
7. J. A. Krynitsky, H. W. Carhart, J. Am. Chem. Soc. **71**, 816 (1949).
8. J. A. Krynitsky, R. W. Bost, J. Am. Chem. Soc. **69**, 1918 (1947).

Н. И. ШУЙКИН, Е. А. ТИМОФЕЕВА и В. М. КЛЕЙМЕНОВА

ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ н.ПЕНТАНА В ПРИСУТСТВИИ АЛЮМОХРОМОКАЛИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

В предыдущих наших работах [1, 2] сообщены результаты исследования реакции дегидрирования н.пентана в присутствии алюмохромомагниевого катализатора состава Cr_2O_3, Al_2O_3, MgO (45 : 30 : 25 мол.%). При 500 и 550° из н.пентана получались катализаты, содержащие от 20 до 26% пентенов, состоящих в основном из пентена-2. Однако этот катализатор не обладал высокой устойчивостью, в результате

чего он сравнительно быстро снижал свою активность. Одновременно с исследованием реакции дегидрогенизации н.пентана мы проводили работу по изысканию активного катализатора и оптимальных условий дегидрирования изопентана в изопентены. В результате нам удалось найти катализатор, состоящий из Al_2O_3, Cr_2O_3 и K_2O (90,7 : 5,6 : 3,7 мол.%), с высокой дегидрирующей способностью [3] и разработать способ его приготовления. В присутствии этого катализатора из изопентана при 527° были получены катализаты с содержанием 38% изопентенов (33% при расчете на исходный изопентан). Катализатор не снижал своей активности при проведении реакции в продолжение свыше 200 *ч* работы. В настоящей работе мы исследовали активность указанного алюмохромокалиевого катализатора в реакции дегидрирования н.пентана и изучили состав получающихся при этом катализатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция дегидрогенизации н.пентана проводилась в тех же условиях, которые были приняты нами для дегидрирования изопентана [3]. В стеклянную каталитическую трубку было взято 30 *мл* (19,1 *г*) катализатора, длина слоя которого составляла 90 *мм*; внутренний диаметр трубки 18 *мм*. н.Пентан (т. кип. при 760 *мм* 36,0—36,5°; n_D^{20} 1,3577; d_4^{20} 0, 6263) подавался в трубку из шприцбюретки с объемной скоростью 0,5 $ч^{-1}$ порциями по 10 *мл* (6,27 *г*). Температура опыта 527°. Приемник охлаждался сухим льдом. Температура измерялась хромельалюмелевой термопарой, помещенной в слой катализатора. После пропускания каждых четырех порций (40 *мл*) н.пентана катализатор регенерировался окислением воздухом в течение 4—5 *ч* при 550°.

Соединенный катализат (средний выход 88,0%) из многочисленных опытов, проведенных в этих условиях, обладал следующими свойствами: n_D^{20} 1,3682; d_4^{20} 0,6363; иодное число (по Маргошесу) 115,0; содержание непредельных углеводородов 31,7% (при пересчете на исходный н.пентан 28,0%). При катализе каждой порции (6,27 *г*) н.пентана выделялось в среднем 1,25 *л* газа, который имел следующий состав: водород 71,1%, непредельные углеводороды 3,9%, парафиновые углеводороды 25,0%. Катализат н.пентана в количестве 270 *г* был подвергнут фракционированию на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок. Свойства полученных фракций представлены в таблице.

Таблица

№ фракции	Пределы выкипания в °С (756 *мм*)	Количество в *г*	n_D^{20}	d_4^{20}	Иодное число	Содержание непредельных углевод. в вес. %
I	25,5—28,5	18,8	1,3580	—	—	—
II	28,5—37,0	172,2	1,3655	0,6336	109,8	30,3
III	37,0—39,3	65,7	1,3670	0,6365	130,4	35,9
IV	39,3—46,8	2,5	1,4255	—	—	—
Остаток	—	6,7	1,4605	—	98,9	27,2

ИССЛЕДОВАНИЕ ФРАКЦИЙ КАТАЛИЗАТА

Фракция I. Для исследования взято 14,6 *г* фракции I. После бромирования и разгонки полученных продуктов выделено 5,2 *г* изопентана (т. кип. 27,0—30,0°; n_D^{20} 1,3540; d_4^{20} 0,6200), 20,9 *г* дибромпентанов с температурой кипения основной массы в пределах 60—70° (14 *мм*); эта фракция дибромидов имела n_D^{20} 1,5110 и d_4^{20} 1,6770. Из остатка в колбе (1,05 *г*) было выделено 0,5 *г* кристаллического вещества, которое после двукратной перекристаллизации из спирта плавилось при 86,8°, что соответствует температуре плавления 1,2,4,5-тетрабромпентана (свойства дибром- и тетрабромпентанов приведены в нашем предыдущем сообщении [1]). Таким образом, фракция I состояла из изопентана, пентенов и пентадиена-1,4.

Фракция II на основании данных, полученных исследованием ее методом комбинационного рассеяния*, состояла из 70% н.пентана, 4% пентена-1, 18% цис-пентена-2 и 8% транс-пентена-2.

Фракция III была исследована тем же спектральным методом; ее состав следующий: 70% н. пентана, 2% пентена-1, 20% цис-пентена-2 и 8% транс-пентена-2.

Из фракции IV (2,1 *г*) путем бромирования было выделено кристаллическое

---

* Анализ фракций методом комбинационного рассеяния проведен Ю. П. Егоровым, за что выражаем ему благодарность.

вещество (2,0 *г*), которое после двукратной перекристаллизации из спирта обладало т. пл. 114,5°; анализ его дал следующие результаты:

Найдено %: C 15,52; 15,63; H 2,12; 1,97; Br 82,32; 82,39
$C_5H_8Br_4$. Вычислено %: C 15,49; H 2,08; Br 82,43

На основании пределов выкипания фракции, температуры плавления бромида и его анализа можно считать доказанным наличие в ней пиперилена.

Остаток в количестве 6,6 *г*, содержащий ароматические (формолитовая проба положительна) и непредельные углеводороды, был перегнан из небольшой колбочки с дефлегматором, в результате чего было получено 4,5 *г* вещества, выкипающего в пределах 46,8 –80,0°, с n_D^{20} 1,4290. После отделения присутствующих в этом остатке бензола и непредельных углеводородов адсорбцией на силикагеле, было выделено 0,7 *г* вещества, выкипающего в пределах 36,0—50,5°, с n_D^{20} 1,3840; анилиновая точка его 44,1°. По-видимому, в этой фракции содержится кроме н.пентана циклопентан. (Свойства н.пентана — т. кип. 36,07°; n_D^{20} 1,3575; анилиновая точка 71,7°; свойства циклопентана — т. кип. 49,26°; n_D^{20} 1,4065; анилиновая точка 16,6[4]). Наличие циклопентана доказано было нами ранее [2] также в катализате н. пентана, полученного в присутствии алюмохромомагниевого катализатора.

Таким образом, в катализате н.пентана, полученного в контакте с алюмохромокалиевым катализатором, обнаружены кроме неизмененного н.пентана (в весовых процентах в пересчете на катализат): цис-пентен-2 17%; транс-пентен-2 7%; пентен-1 3%; пентены, строение которых не расшифровано 4%; изопентан, 3%; пиперилен 0,2%. В катализате присутствует также (меньше 1%) пентадиен-1,4 и возможно, бензол и циклопентан.

Полученные результаты показывают, что основные превращения н.пентана в принятых нами условиях протекают по следующей схеме (в весовых процентах на исходный н.пентан):

C—C—C—C—C → (<1%) C=C—C=C—C
C—C—C—C—C → (<1%) C=C—C—C=C
C—C—C—C—C → (~25%) C—C=C—C—C
C—C—C—C—C → (~3%) C=C—C—C—C
C—C—C—C—C → (3%) C—C(—C)—C—C
C—C—C—C—C → (12%) Газ + „кокс"

Глубина превращения н. пентана ~44%.

ВЫВОДЫ

1. Исследована реакция дегидрирования н.пентана в присутствии алюмохромокалиевого катализатора при 527° и объемной скорости 0,5 $ч^{-1}$.

2. Показано, что в этих условиях реакция дегидрирования н.пентана протекает довольно гладко с образованием катализата, содержащего 31% пентенов (28% пентена-2 и 3% пентена-1), и незначительного количества пентадиенов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
10.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Тимофеева, С. С. Новиков и Н. И. Шуйкин, ДАН 92, № 2, 345 (1953).
2. Н. И. Шуйкин, Е. А. Тимофеева и В. М. Сладких, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 567.
3. Н. И. Шуйкин, Т. Н. Добрынина, Е. А. Тимофеева и Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 952.
4. Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, Гостоптехиздат, М.—Л., 1953.

Н. И. ШУЙКИН и М. И. ЧЕРКАШИН

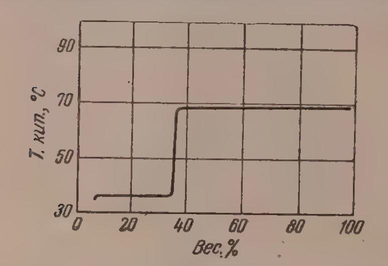
О СЕЛЕКТИВНОМ ДЕМЕТИЛИРОВАНИИ н.АЛКАНОВ НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЬ-АЛЮМИНИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

При гидрогенолизе алканов место разрыва С — С-связей определяется в значительной степени селективностью катализатора и некоторыми кинетическими факторами. Так, Гензель и Ипатьев [1] показали, что в присутствии никеля, отложенного на кизельгуре, при 240—280° возможен гидрогенолиз связей боковых метильных групп основного скелета изоалканов. Авторами было изучено деметилирование смесей разнообразных разветвлений углеводородов под давлением водорода [2]. Селективное действие некоторых катализаторов на разрыв С — С-связей, как указывает Казанский [3], обусловливается их неравноценностью в соединениях. Одним из примеров, подтверждающих такой вывод, является интенсивный распад 3-метилпентана в присутствии никеля, отложенного на окиси алюминия [4], уже при 260°.

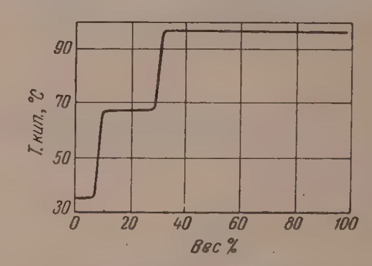
В литературе [5] имеется указание на неопубликованную работу Гензеля, Линна и Ипатьева, которые при гидрогенолизе цетана получали углеводороды n-C_{15}, n-C_{14}, n-C_{13} и метан. Условия проведения реакции не указаны. Такое различие в поведении никеля, отложенного на кизельгуре, и никеля на окиси алюминия, а также отсутствие опубликованных работ по исследованию реакции гидрогенолиза н. алканов побудило нас изучить поведение н. гексана [т. кип. 68° (760 *мм*); n_D^{20} 1,3750; d_4^{20} 0,6594] и н. гептана [т. кип. 98° (760 *мм*); n_D^{20} 1,3877; d_4^{20} 0,6836] на скелетном никель-алюминиевом катализаторе, приготовленном по методике, описанной ранее одним из нас [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились в проточной системе при 200°. н.Гексан пропускался порциями по 68 *г*, а н. гептан — по 48 *г* с объемной скоростью 0,06 r^{-1} в избытке водорода.



Фиг. 1. Кривая разгонки катализата н.гексана



Фиг. 2. Кривая разгонки катализата н.гептана

Продукты реакции подвергались фракционированной разгонке на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок. На основании кривых разгонки (фиг. 1 и 2) были выделены узкие фракции, которые представляли собой индивидуальные вещества или их смеси, у которых определялись физические свойства. Газы анализировались в аппарате ВТИ и на хроматермографе. Полученные результаты представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Продукты каталитического гидрогенолиза н.гексана

№ фракции	Свойства фракций			Выход в % на катализат	MR		Выделенные углеводороды
	т. кип. в °С (758 *мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}		найдено	вычислено	
I	до 18	1,3493 (4,5°)	—	8,1	—	—	—
II	35,6—36	1,3574	0,6267	24,8	25,24	25,29	н.Пентан
III	68,6—68,8	1,3752	0,6596	61,9	29,92	29,91	н.Гексан
IV	Остаток	—	—	3,2	—	—	—

Из данных табл. 1 и 2 видно, что продукты гидрогенолиза в катализатах составляли ~30%. Выход катализатов соответственно составлял 53,1 и 68%. Основным

Таблица 2

Продукты каталитического гидрогенолиза н.гептана

№ фракций	Свойства фракций			Выход в % на катализат	MR		Выделенные углеводороды
	т. кип. в °С (757 *мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}		найдено	вычислено	
I	34,8—36,3	1,3565	0,6262	8,3	25,21	25,29	н. Пентан
II	67,9—68,3	1,3745	0,6584	20,7	29,93	29,91	н. Гексан
III	97,5—97,7	1,3880	0,6835	66,3	34,51	34,51	н. Гептан
IV	> 97,7	1,4012	—	1,2	—	—	—
V	Остаток			2,0	—	—	—

продуктом гидрогенолиза н. гексана является н. пентан. Газообразные продукты состояли только из водорода (41,8%) и метана (58,2%). Катализат, полученный в опыте с н.гептаном, кроме н.пентана содержал также н.гексан. Отходящие газы состояли из метана (46%) и водорода (54%). Из охлаждаемой твердой углекислотой змеевиковой ловушки при легком подогревании выделилось газообразное вещество, оказавшееся при хроматографическом анализе бутаном (44%) и пропаном (22%). Остальные 34% представляли собой н. пентан. Новым результатом, полученным нами, является установление факта последовательного селективного деметилирования н. алканов на скелетном никель-алюминиевом катализаторе пос хеме:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2 \vdots CH_3 \xrightarrow[-CH_4]{H_2} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2 \vdots CH_3 \xrightarrow[-CH_4]{H_2}$$

$$\longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

Наличие в отходящих газах только метана, а в газах, сконденсированных в ловушке при проведении опытов с н.гептаном, незначительного количества (4 *мл*) бутана и пропана является дополнительным подтверждением этой схемы.

Полученные данные показывают, что скелетный никель-алюминиевый катализатор обладает специфической способностью проводить селективное деметилирование н.алканов.

ВЫВОДЫ

1. Исследована реакция деструктивного гидрирования н.гексана и н.гептана на скелетном никель-алюминиевом катализаторе при 200°.

2. Показано, что в результате гидрогенолиза н.гексана образуется н.пентан, а гидрогенолиз н.гептана идет с образованием н.гексана и н.пентана.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
23.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Haensel, V. N. Ipatieff, Ind. Eng. Chem. 39, 853 (1947).
2. V. Haensel, V. N. Ipatieff, Ам. пат. 2422670 и 2422642 (24.VI.1947); C. A. 41, 6270 (1947).
3. Б. А. Казанский, Усп. хим. 17, 683 (1948).
4. Б. А. Казанский и З. А. Румянцева, Изв. АН СССР, ОХН 1947, 183.
5. The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons 2, 203, N. Y., 1954.
6. Н. И. Шуйкин и В. И. Бунина, ЖОХ 8, 669 (1938).

Н. М. МЕРЛИС, О. П. ГОЛОВА, К. М. САЛДАДЗЕ и И. И. НИКОЛАЕВА

О ПРИМЕНЕНИИ АНИОНИТОВ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ, СОПУТСТВУЮЩИХ ЛЕВОГЛЮКОЗАНУ, ИЗ ПРОДУКТА ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ВАКУУМЕ

Выделение левоглюкозана с выходами, близкими к количественным, из продуктов термического распада глюкозы, целлюлозы, крахмала, древесины и т. п. представляет собой сложную задачу. Применение методов кристаллизации и перегонки связано со значительными потерями ангидрида. В настоящее время для выделения веществ в чистом виде из сложных смесей широкое применение находят аниониты, которые эффективно используются в различных технологических процессах. Мы поставили себе задачу применить аниониты для удаления веществ, сопутствующих левоглюкозану, из продукта термического распада целлюлозы в вакууме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

По предварительным данным левоглюкозану, образующемуся в качестве главного продукта, сопутствуют кислоты, карбонилсодержащие соединения, лактоны, фенолы. Наличие свободной кислотности, а также веществ, образующих кислоты под влиянием щелочности среды карбонильных соединений, лактонов, явилось основанием для применения анионитов. Нами применялись аниониты ЭДЭ-10, АН-2Ф, АН-1 и Н-О в ОН-форме.

Вначале были установлены потери на анионитах чистого левоглюкозана путем пропускания 10 *г* левоглюкозана с т. пл. 176—178° в виде 10%-ного водного раствора через 100 *мл* анионита в набухшем состоянии с последующим вымыванием водой. Найдено, что потери левоглюкозана во всех случаях составляли до 2,0% на 100 *мл* анионита (табл. 1).

Таблица 1

№ опыта	Марка анионита	Потери левоглюкозана в %	Температура плавления левоглюкозана в °С
1[a]	Н-О	1,0	171—173
2[a]	АН-2Ф	2,0	177—180
3[a]	ЭДЭ-10	0	176—178
10	ЭДЭ-10	1,6	180,5—181
14	АН-1	1,4	173—178

* Фильтрат собирался в виде 4 фракций (100 *мл*, 100 *мл*, 200 *мл* и 200 *мл*). Конец вымывания левоглюкозана контролировался (1) путем раздельного упаривания фракций в вакууме (опыты № 1а—3а и 2) по измерению показателя преломления фракций (опыты № 10, 14); последние затем соединялись и упаривались вместе.

Данные по применению анионитов ЭДЭ-10, АН-2Ф, АН-1 и Н-О для очистки продукта термического распада, называемого нами техническим левоглюкозаном, приведены в табл. 2. Содержание левоглюкозана в исходном продукте и в продукте очистки условно определялось по приросту редуцирующих веществ после гидролиза, по Бертрану. Технический левоглюкозан обычно в количестве 20 *г* пропускался через аниониты в виде 20%-ного раствора. Эта концентрация отвечала приблизительно 10%-ному содержанию левоглюкозана в растворе. Из данных табл. 2 следует, что лучшие результаты в смысле удаления веществ, сопутствующих левоглюкозану, достигались при применении анионита ЭДЭ-10.

Таблица 2*

№ опыта	Наименование анионита	Объем анионита в *мл*	Потеря левоглюкозана в %	Содержание в ост. в %	
				РВ в пересчете на глюкозу	левоглюкозана
3	ЭДЭ-10	100	4,12	6,50	84,49
2	АН-2Ф	100	5,85	16,60	67,98
1	Н-О	100	1,0	12,69	68,81
12	АН-1	200	8,2	9,7	78,93
			До гидролиза в пересчете на глюкозу		

* Содержание в исходном продукте РВ 22,5%; левоглюкозана 54,63%.

Принимая во внимание недостаточную эффективность анионита ЭДЭ-10 для целей удаления окрашивающих примесей, в дальнейшем мы применяли его в сочетании с обесцвечивающим анионитом АН-1. Для установления максимальной степени очистки при помощи указанных анионитов применяли пять последовательно соединенных анионитных колонок (из них две первые с анионитом АН-1 и последующие с анионитом ЭДЭ-10), содержащих по 100 *мл* анионита каждая. Фильтраты упаривали после каждой колонки, начиная со второй, и остаток после упаривания пропускали через следующую колонку в виде 20%-ного раствора до тех пор, пока содержание левоглюкозана в продукте очистки более не увеличивалось (табл. 3).

Таблица 3

№ опыта	Наименование анионита	Объем анионита в *мл*	Содержание в исх. продукте в %		Содержание в продукте очистки в %		Потери левоглюкозана в %	$[\alpha]_D^{20}$ продукта очистки в °C	pH фильтрата
			РВ в пересчете на глюкозу	левоглюкозана	РВ в пересчете на глюкозу	левоглюкозана			
13	АН-1	200	12,05	74,37	5,32	84,47	7,44	—45,5	4,8
13а	ЭДЭ-10	100	5,32	84,47	2,70	92,30	0	—49,7	6,7
13б	ЭДЭ-10	100	2,70	92,30	2,07	96,74	0	—55,0	6,8
13в	ЭДЭ-10	100	2,07	96,74	0,45	96,48	2,2	—54,3	—

Чистота продукта на различных ступенях очистки характеризовалась содержанием редуцирующих веществ до гидролиза в пересчете на глюкозу, содержанием левоглюкозана и удельным вращением, а также качественными реакциями на присутствие в нем альдегидов, оксиальдегидов, кетонов и фенолов. Продукт, выделенный из технического левоглюкозана с применением анионитов АН-1 и ЭДЭ-10, представлял собой белое кристаллическое вещество, слегка мажущееся при растирании; т. пл. 100—110°. Содержание левоглюкозана 96,48%; содержание РВ в пересчете на глюкозу 0,45%; установлено присутствие оксиальдегидов (положительная реакция с реактивом Бенедикта), а также кетонов с группировкой атомов — CH_2 — CO — CH_2 — (положительная реакция с салициловым альдегидом). Продукт не содержит кислот, альдегидов, реагирующих с фуксинсернистой кислотой, и фенолов. В результате прохождения раствора через анионит карбонильные соединения удаляются не менее, чем на 95%. Всего удаляется до 23% примесей, считая на исходный технический продукт. Выход продукта очистки ~ 70%. Исследование веществ, сопутствующих левоглюкозану и не удаляемых при фильтровании через анионит, продолжается.

Применение анионитов дало положительные результаты при удалении в аналогичных условиях веществ, сопутствующих левоглюкозану, из продукта термического распада β,-*d*-глюкозы [1]. Можно предположить, что результаты настоящей работы могут быть использованы для выделения ангидридов сахаров из продуктов пиролиза других веществ, например древесины, целлолигнина и др.

ВЫВОДЫ

1. Изучена возможность удаления веществ, сопутствующих левоглюкозану, из продукта термического распада целлюлозы в вакууме с применением анионитов.
2. Показано, что при применении сочетания анионитов АН-1 и ЭДЭ-10 кислоты и фенолы уводятся полностью, карбонильные соединения не менее, чем на 95% (всего удаляется до 23% веществ, сопутствующих левоглюкозану, считая на исходный технический продукт). Содержание левоглюкозана при этом возрастает от 74 до 96%.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
26.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. О. П. Голова, Е. А. Андриевская, А. М. Пахомов и Н. М. Мерлис, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 389.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 7

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ПОЛУЧЕНИЕ АЛКИЛАЛКОКСИСИЛАНОВ ИЗ ОРГАНОСИЛОКСАНОВ

Глубокоуважаемый редактор!

Нами разработаны новые пути синтеза алкилалкоксисиланов из органосилоксанов. Они основаны на расщеплении линейных или циклических органосилоксанов спиртами, катализируемом гидроокисями или алкоголятами калия или натрия, по общей схеме:

$$(R_nSiO_{2-0,5n})_m + m(4-n)\,R'OH \xrightarrow[-0,5\,m(4-n)\,H_2O]{R'OK} m\,R_n\,Si\,(OR')_{4-n},$$

где $n = 1, 2, 3$; m — может изменяться в широких пределах, а R — одинаковые или различные углеводородные радикалы.

Синтез проводится в условиях, обеспечивающих удаление из сферы реакции образующейся воды. В случае спиртов с т. кип. выше 100° это достигается кипячением смеси спирта с соответствующим органосилоксаном (в ряде случаев с добавлением толуола или бензола) с обратным холодильником, снабженным водоотборной ловушкой, до прекращения выделения воды. В случае спиртов, кипящих ниже 100°, реакция проводится в присутствии водоотнимающего агента, в качестве которого лучше всего применять соответствующий тетраалкоксисилан, причем в большинстве случаев (кроме $R' = CH_3$ и $i\text{-}C_3H_7$) пригоден кремнеэтиловый эфир. Образующийся алкилалкоксисилан выделяется фракционированной перегонкой реакционной смеси Алкилалкоксисиланы образуются и при непосредственной перегонке смеси линейных или циклических органосилоксанов с $Si\,(OR)_4$ в присутствии щелочных катализаторов по схеме:

$$4\,(R_nSiO_{2-0,5n})_m + m(4-n)\,Si\,(OR')_4 \xrightarrow{KOH} 4\,R_nSi\,(OR')_{4-n} + m(4-n)\,SiO_2.$$

Эта же реакция может быть использована для протекающей с отличным выходом деполимеризации полиалкоксисилоксанов:

$$2\,RO\,[(RO)_2\,SiO]_n\,R \xrightarrow{KOH} (n+1)\,Si\,(OR)_4 + (n-1)\,SiO_2 \quad (\geqslant 2).$$

Вышеуказанными методами нами синтезирован с выходом 50—90% целый ряд соединений типа $R_nSi\,(OR')_{4-n}$, в которых R' содержит от одного до 12 атомов углерода.

Подробные данные вскоре будут направлены в печать.

М. Г. Воронков

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
17. V. 1957

Точный метод определения относительных адсорбционных коэффициентов

Глубокоуважаемый редактор!

Как и в приближенном методе определения относительных адсорбционных коэффициентов z_r (где r — номер вещества) и истинных констант скоростей k каталитических реакций определенного типа в проточной системе [1], в точном методе исходным является уравнение (19) в [1], дающее n уравнений вида

$$K + \sum_{r=2}^{r=n} [(A_{n1} + A_{nr}) \ln (1 - m \quad\quad + m_n]\, z_r = m_n,$$

где m — число молей превращенного первого вещества в минуту, а n — номера опытов ($1 \leqslant n \leqslant r$), различающихся начальной объемной скоростью компонентов A_{nr}. Если поставить опыты с бинарными смесям так, чтобы $A_{11} = N_1$; $A_{21} = N_2 p_2$; $A_{31} = N_3 p_3$; $A_{22} = N_2 (1 - p_2)$; $A_{33} = N_3 (1 - p_3)$, а остальные $A_{nr} = 0$, причем p — мольная доля исходного вещества ($r = 1$) в смеси, то получается линейная система уравнений с детерминантом D. Искомое решение есть $K = \Delta_1 / D$; $z_2 = \Delta_2 / D$; $z_3 = \Delta_3 / D$, где

$$D = \begin{vmatrix} 1, & a, & a \\ 1, & b, & s \\ 1, & c, & t \end{vmatrix}$$

и Δ_1, Δ_2 и Δ_3 — такие же детерминанты, но в которых 1, 2 и 3 столбцы замещены соответственно столбцом свободных членов m_1, m_2, m_3, причем $a = N_1 \ln (1 - m_1 / N_1) + m_1$; $b = N_2 \ln (1 - m_2 / N_2 p_2) + m_2$; $c = N_3 p_3 \ln (1 - m_3 / N_3 p_3) + m_3$; $s = N_2 p_2 \ln (1 - m_2 / N_2 p_2) + m_2$; $t = N_3 \ln (1 - m_3 / N_3 p_3) + m_3$. Детерминанты можно, упростив, раскрыть или же пользоваться ими по обычным правилам теории детерминантов. Решение является точным.

А. А. Баландин

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
4. VI. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин, ЖФХ, 31, 745 (1957).

CONTENTS

СОДЕРЖАНИЕ

Цена 10 р. 50 к.